ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ТРЕХ ТОМАХ

Под редакцией академика Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА

ТОМ 3

Химия переходных элементов

Книга 2

Допущено
Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 510500 «Химия» и специальности 011000 «Химия»



Москва
Издательский центр «Академия»
2007

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Н52

Рецензенты:
декан химико-биологического факультета
Московского городского педагогического университета,
д-р хим. наук, профессор *В.Ю.Котов*;
член-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор *А.Б.Ярославцев*

Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 3 : Хи-
Н52 мия переходных элементов. Кн. 2 : учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов]. — М. : Издательский центр «Академия», 2007. — 400 с.
ISBN 5-7695-2533-9

Систематизированы современные данные о строении и свойствах простых веществ и соединений переходных элементов 8—12-й групп, соответствующих длиннопериодной форме Периодической таблицы. Дана общая характеристика скандия и редкоземельных элементов, а также актиния и семейства актиноидов, описаны свойства простых веществ и их соединений.

Для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей высших учебных заведений.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 5-7695-2533-9 (т. 3, кн. 2)
ISBN 5-7695-3020-0 (т. 3)
ISBN 5-7695-1437-X

Глава 6
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 8–10-Й ГРУПП

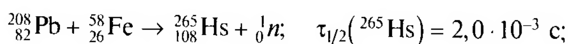
6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы восьмой (железо, рутений, осмий, гассий), девятой (кобальт, родий, иридий, мейтнерий) и десятой (никель, палладий, платина, дармштадтий) групп исторически рассматривают вместе, поскольку они объединены в восьмую группу короткопериодного варианта Периодической таблицы. Входящие в ее состав элементы пятого и шестого периодов (рутений, осмий, родий, иридий, палладий, платина) относят к благородным. Они часто встречаются вместе в виде сплавов, в которых преобладает платина, поэтому их принято объединять в семейство платиновых металлов (платиноидов). Аналогично, железо, кобальт и никель иногда рассматривают как отдельную триаду (триада железа). При безусловном некотором сходстве платиновых металлов химия элементов, входящих в разные группы, например осмия, родия и палладия, существенно различается. Однако имеется заметное сходство между аналогичными соединениями элементов внутри группы, например между аммиакатами кобальта(III), родия(III) и иридия(III). Поэтому химические свойства кислородсодержащих и комплексных соединений описаны в учебнике по группам. Элементы седьмого периода: гассий, мейтнерий и дармштадтий — радиоактивные с малыми периодами полураспада ($\tau_{1/2}$). Они получены лишь в количестве нескольких десятков атомов.

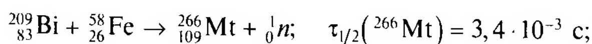
Железо принадлежит к числу семи металлов древности, т.е. известно человечеству с самых ранних периодов истории общества. Хотя способность соединений кобальта придавать стеклам яркий синий цвет знали уже египтяне и финикийцы, сам элемент в виде простого вещества был получен лишь в 1735 г. немецким химиком Г. Брандтом, а спустя несколько лет шведский металлург А. Ф. Кронстедт из медной руды выделил никель. Платина традиционно считается металлом индейцев Эквадора, так как использовалась ими для изготовления ювелирных украшений и ритуальных масок до прихода конкистадоров. Неплавкий металл, внешне похожий на серебро, получил у испанцев название *platina*, уменьшительно-пренебрежительное от слова «серебро». Долгое время металл не находил применения из-за высокой твердости и тугоплавкости. Впервые получить ковкую платину удалось английскому химику В. Волластону в 1805 г., усовершенствовавшему процесс горячей ковки. Ему же принадлежит заслуга открытия палладия (назван в честь астероида Паллады, обнаруженного в 1802 г.) и родия, названного так по розово-красному цвету солей. Из порошка, остающегося после обработки сырой платины царской водкой, вскоре были выделены иридий (лат. *iris* — радуга; по соединениям, имеющим яркую окраску различных цветов) и осмий (греч.

οσμη — запах; по резкому неприятному запаху летучего тетраоксида). В 1844 г. профессор химии Казанского университета К.Клаус из уральской руды выделил рутений, названный им в честь России.

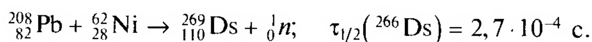
Сверхтяжелыми «платиновыми металлами» называют радиоактивные гассий, мейтнерий и дармштадтий. Эти элементы получены в 1980—1990-е гг. на сверхмощном ядерном ускорителе в Дармштадте (Германия) по реакциям



$$^{208}_{82}Pb + ^{58}_{26}Fe \rightarrow ^{265}_{108}Hs + ^{1}_{0}n; \quad \tau_{1/2}(^{265}Hs) = 2,0 \cdot 10^{-3}\ с;$$



$$^{209}_{83}Bi + ^{58}_{26}Fe \rightarrow ^{266}_{109}Mt + ^{1}_{0}n; \quad \tau_{1/2}(^{266}Mt) = 3,4 \cdot 10^{-3}\ с;$$



$$^{208}_{82}Pb + ^{62}_{28}Ni \rightarrow ^{269}_{110}Ds + ^{1}_{0}n; \quad \tau_{1/2}(^{266}Ds) = 2,7 \cdot 10^{-4}\ с.$$

Гассий получил название в честь земли Гессен, где находится город Дармштадт, мейтнерий — в честь австралийского ученого Лизе Мейтнер, изучавшей реакции деления ядер урана, а дармштадтий — в честь Дармштадта. Название последнего элемента утверждено комиссией IUPAC в 2003 г.

Общая электронная конфигурация элементов восьмой группы в основном состоянии $(n-1)d^6ns^2$ нарушается у рутения вследствие «проскока» электрона. Аналогичные явления происходят в атоме родия, входящего в состав девятой группы, с общей конфигурацией электронов $(n-1)d^7ns^2$. Среди элементов десятой группы конфигурация $(n-1)d^8ns^2$ наблюдается лишь для атома никеля: в случае платины в основном состоянии происходит «проскок» одного электрона, палладия — двух, что приводит к полному завершению d-оболочки (табл. 6.1).

Закономерности изменения свойств элементов 8—10-й групп при движении по периоду и по группе подчиняются общим закономерностям (см. т. 3, кн. 1, гл. 1). Первые энергии ионизации атомов элементов восьмой и девятой групп убывают при переходе от $3d$- к $4d$-металлам (см. табл. 6.1), что связано с увеличением атомного радиуса и отдалением валентных электронов от ядра. Дальнейший рост первой энергии ионизации при переходе к d-металлам шестого периода объясняется эффектами экранирования, связанными с заполнением $4f$-подуровня. Общая закономерность не распространяется на элементы десятой группы по причине существенной стабилизации d-орбиталей атома палладия, вызванной двойным «проскоком» электронов.

Металлы триады железа подобно другим элементам $3d$-ряда, имея небольшие атомные радиусы и d-орбитали сравнительно небольшого размера с незначительной степенью перекрывания, обладают гораздо более высокой химической активностью по сравнению с платиновыми металлами. В отличие от них железо, кобальт и никель вытесняют водород из растворов кислот, окисляются на воздухе. Платиновые металлы в целом можно рассматривать как наименее активные в химическом отношении металлы благодаря сравнительно небольшому (по сравнению с d-элементами начала переходных рядов) атомному радиусу и высокой степени перекрывания d-орбиталей. Из них лишь осмий при нагревании энергично взаимодействует с кислородом и только палладий легко вступает в реакцию с концентрированной азотной кислотой. Для платиновых металлов в целом характерны комплексные соединения, включая комплексы с π-акцепторными лигандами (монооксидом углерода, алкенами, алкадиенами), гидриды, часто устойчивые даже в водном растворе,

Таблица 6.1

Свойства элементов 8 — 10-й групп

Свойство	8-я группа			9-я группа			10-я группа		
	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
Заряд ядра	26	44	76	27	45	77	28	46	78
Атомная масса	55,845	101,07	190,23	58,93	102,9055	192,22	58,69	106,42	195,08
Число стабильных изотопов	4	7	7	1	1	2	5	6	6
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[Ar]3d^64s^2$	$[Kr]4d^75s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Kr]4d^85s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$	$[Ar]3d^84s^2$	$[Kr]4d^{10}$	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$
Энергия ионизации, кДж/моль:									
первая	762,23	710,13	814,33	760,30	719,78	865,47	737,15	804,68	864,51
вторая	1 563,1	1 620,9	1 640,0	1 649,9	1 746,4	1 640,2	1 756,0	1 874,7	1 794,6
третья	2 952,4	2 749,8	2 412	3 232,2	3 000,7	2 605	3 405,9	3 177,25	2 702
четвертая	5 287,4	4 824	3 859	4 949,7	4 631	3 763	5 297,0	5 114	3 956
пятая	7 236,4	5 789	5 210	7 670,6	6 272	5 500	7 332,9	5 982	5 307
Ионный радиус*[1], нм:									
M^{2+}	0,092/0,075	—	—	0,0885/0,079	—	—	0,083	0,100*[2]	0,080
M^{3+}	0,0785/0,069	0,082	—	0,075/0,0665	0,0805	0,087	0,074/0,070	0,090	—
M^{4+}	0,059	0,076	0,077	0,053	0,0755	0,077	0,048	0,076	0,077
M^{5+}	—	0,057	0,058	—	0,055	0,057	—	—	0,057
M^{6+}	—	—	0,055	—	—	—	—	—	—
M^{7+}	—	—	0,053	—	—	—	—	—	—

Окончание табл. 6.1

Свойство	8-я группа			9-я группа			10-я группа		
	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
Металлический радиус*[3], нм	0,126	0,133	0,135	0,125	0,134	0,136	0,124	0,137	0,138
Электроотрицательность:									
по Полингу	1,83	2,20	2,20	1,88	2,28	2,20	1,91	2,20	2,28
по Оллреду—Рохову	1,64	1,42	1,52	1,70	1,45	1,55	1,75	1,35	1,44
Степень окисления*[4]	(−2), (−1), 0, +2, +3, (+4), (+5), +6	(−2), 0, +2, +3, +4, (+5), +6, +7, +8	(−2), 0, +2, +3, +4, (+5), +6, (+7), +8	(−1), 0, (+1), +2, +3, (+4)	(−1), 0, +1, (+2), +3, (+4), (+5), (+6)	(−1), 0, +1, (+2), +3, +4, (+5), (+6)	(−1), 0, (+1), +2, (+3), (+4)	0, (+1), +2, (+3), (+4)	0, (+1), +2, (+3), +4, (+5), (+6)

*[1] Для координационного числа 6; в числителе дано значение в высокоспиновом состоянии, в знаменателе — в низкоспиновом.
*[2] В плоскоквадратной геометрии — 0,078 нм.
*[3] Для координационного числа 12.
*[4] В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

кластеры. Подобно другим тяжелым переходным металлам платиноиды проявляют высокие степени окисления, вплоть до +8 (OsO_4). Устойчивость высоких степеней окисления возрастает вниз по группам*.

При движении по периоду по мере увеличения числа валентных электронов и их спаривания происходит стабилизация *d*-подуровня, понижение устойчивости высоких степеней окисления. Так, железо может быть окислено в щелочном растворе до феррата(VI) FeO_4^{2-}, кобальт и никель в этих условиях приобретают степень окисления +3. Высокие степени окисления наиболее устойчивы у элементов 8-й группы — железа (+6), рутения (+8) и осмия (+8)**. Низкие степени окисления эти металлы проявляют в соединениях с π-акцепторными лигандами, например в карбонилах $K_2[Fe^{-2}(CO)_4]$, $K[Rh^{-1}(CO)_4]$. Значение наиболее устойчивой степени окисления при движении по периоду монотонно убывает: для железа наиболее характерна степень окисления +3, кобальт в водных растворах существует преимущественно в степени окисления +2, а в комплексах +3, никель — исключительно в степени окисления +2. Это согласуется с возрастанием третьих энергий ионизации (см. табл. 6.1) в ряду Fe — Co — Ni. Ионы Ni^{2+} устойчивы к окислению кислородом воздуха при любом pH; соли кобальта(II) стабильны в кислой и нейтральной средах, а в присутствии ионов OH^- окисляются; железо(II) превращается в железо(III) под действием кислорода ($E°(O_2/H_2O)$ = 1,229 В при pH 0; 0,401 В при pH 14) при любом значении pH. Восстановительная активность металлов триады также ослабевает при движении по 3*d*-ряду (табл. 6.2).

Изменение степеней окисления, устойчивых в водных растворах, можно представить в виде схемы:

Значение устойчивой степени окисления возрастает (←)

Значение устойчивой степени окисления возрастает (↓)

Fe +3	**Co** +2, +3	**Ni** +2
Ru +4	**Rh** +3	**Pd** +2
Os +4	**Ir** +3, +4	**Pt** +2, +4

Примеры соединений элементов 8—10-й групп с разными степенями окисления приведены в табл. 6.3. Для ионов с электронными конфигурациями d^3 (Ru^{+5}), d^5 (Fe^{+3}), d^6 (Fe^{+2}, Co^{+3}, Rh^{+3}, Ir^{+3}) характерны октаэдрические комплексы, для конфигураций d^4 (Ru^{+4}, Os^{+4}) и d^7 (Co^{+2}) — тетрагонально искаженные октаэдрические, возникающие вследствие эффекта Яна—Теллера, для d^8 — октаэдрические (Ni^{+2} с лигандами слабого и среднего поля) или

---

* Обзор химии платиновых металлов в степенях окисления от +4 до +8 приведен в статье *Gulliver D. J., Levason W.* // Coord. Chem. Rev. — 1982. — V. 46. — P. 1.

** Имеются сведения о получении оксида железа FeO_4 в степени окисления +8; см.: *Киселев Ю. М., Копелев Н. С., Спицын В. И., Мартыненко Л. И.* // Докл. АН СССР. — 1987. — Т. 292. — С. 628.

Таблица 6.2

Стандартные электродные потенциалы M^{3+}/M^{2+} и M^{2+}/M^0 для элементов триады железа, В

Полуреакция	Fe	Co	Ni
$M^{3+} + e^- \longrightarrow M^{2+}$	0,77	1,92	Нет свед.
$MOOH + H_2O + e^- \longrightarrow M(OH)_2 + OH^-$	–0,86	0,17	0,49
$M^{2+} + 2e^- \longrightarrow M^0$	–0,44	–0,28	–0,26

плоскоквадратные (Pd^{+2}, Pt^{+2}, Ni^{+2} с лигандами сильного поля). Молекулы и ионы с тетраэдрической геометрией возникают при взаимодействии ионов металлов с объемными лигандами (PR_3, Cl^-, Br^-, I^-) или при полностью заполненном *d*-подуровне (d^{10}: Pd^0, Rh^{-1}, Ru^{-2}).

Последовательное уменьшение атомных и ионных радиусов при движении по периоду приводит к постепенному понижению максимальных координационных чисел от 10 для железа (в ферроцене) до 8 для кобальта (в $[Co(NO_3)_4]^{2-}$) и 7 для никеля (в комплексах с макроциклическими лигандами). Тяжелые аналоги железа — рутений и осмий — также редко имеют координационное число более шести. Для платины(II) и палладия(II) с электронной конфигурацией d^8 наиболее характерны плоскоквадратные комплексы с координационным числом 4.

Другим следствием уменьшения ионных радиусов является некоторое понижение значений произведения растворимости (ПР) гидроксидов $M(OH)_2$, а следовательно, и их констант основности при движении по 3*d*-ряду.

Для ряда гидроксидов значения произведения растворимости при температуре 20 °С составляют:

$M(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
ПР	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$6,3 \cdot 10^{-18}$

В этом же направлении возрастает и степень гидролиза солей с одинаковыми анионами. Это приводит к тому, что при действии на соли марганца(II) и железа(II) раствором среднего карбоната натрия в осадок выпадают преимущественно средние карбонаты, а ионы кобальта и никеля в этих условиях дают только осно́вные соли. Увеличение пирсоновой мягкости катионов 3*d*-металлов при движении по периоду по мере заполнения *d*-подуровня и уменьшения ионных радиусов обусловливает усиление связи M—S по сравнению с M—O. Это наглядно иллюстрирует монотонное изменение значений произведения растворимости сульфидов при температуре 20 °С:

MS	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS
ПР	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-18}$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	$2,0 \cdot 10^{-26}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$

Так, марганец и железо встречаются в природе преимущественно в виде кислородных соединений, а следуюшие за ними кобальт, никель и медь — в полисульфидных рудах.

Таблица 6.3

Степени окисления, электронные конфигурации, координационные числа и геометрия соединений и ионов элементов 8 — 10-й групп

Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	8-я группа		9-я группа		10-я группа	
			Степень окисления	Примеры соединений	Степень окисления	Примеры соединений	Степень окисления	Примеры соединений
d^{10}	4	Тетраэдр	–2	$[M(CO)_4]^{2-}$ M = Fe, Ru, Os	–1	$[M(CO)_4]^{-}$ M = Co, Rh	0	$M(PF_3)_4$ M = Pd, Pt $Ni(CO)_4$
d^9	4	Тетраэдр	–1	—	0	$K_4[Co(CN)_4]$	+1	$Ni(PPh_3)_3Br$
	5	Тригональная бипирамида		$[Fe_2(CO)_8]^{2-}$		—		—
	6	Октаэдр		—		$M_4(CO)_{12}$ M = Rh, Ir $Co_2(CO)_8$		—
d^8	4	Квадрат	0	—	+1	$RhCl(PPh_3)_3$	+2	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[MCl_4]^{2-}$ M = Pd, Pt
	4	Тетраэдр		—		$[Rh(P(CH_3)_4)_3]BF_4$		$[NiCl_4]^{2-}$
	5	Тригональная бипирамида		$[Fe(CO)_5]$		$[RhH(PF_3)_4]$ $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$		$[Ni(CN)_5]^{3-}$
	6	Октаэдр		—		—		$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
d^7	4	Тетраэдр	+1	—	+2	$[CoCl_4]^{2-}$	+3	—
	6	Октаэдр		—		$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ $Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$		$[MF_6]^{3-}$ M = Ni, Pd

Окончание табл. 6.3

Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	8-я группа		9-я группа		10-я группа	
			Степень окисления	соединений	Степень окисления	Примеры соединений	Степень окисления	Примеры соединений
d^6	4	Тетраэдр	+2	$[FeCl_4]^{2-}$	+3	$[CoW_{12}O_{40}]^{5-}$	+4	—
	6	Октаэдр		$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $[Os(CN)_6]^{4-}$		$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[CoF_6]^{3-}$, RhF_3		$[MCl_6]^{2-}$ M = Pd, Pt $[NiF_6]^{2-}$
d^5	4	Тетраэдр	+3	$[FeCl_4]^-$	+4	—	+5	—
	5	Тригональная бипирамида		$[FeCl_5]^{2-}$; $[Fe(N_3)_5]^{2-}$		—		—
	6	Октаэдр		$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; $[OsCl_6]^{3-}$		$[MCl_6]^{2-}$; M = Co, Rh $[CoF_6]^{2-}$		$[PtF_6]^-$ Pt_4F_{20}
d^4	4	Тетраэдр	+4	Ba_2FeO_4	+5	—	+6	—
	6	Октаэдр		$[MCl_6]^{2-}$; M = Ru, Os		$[MF_6]^-$; M = Rh, Ir		PtF_6
d^3	4	Тетраэдр	+5	$[MF_6]^-$; M = Ru, Os $[FeO_4]^{3-}$	+6	MF_6; M = Rh, Ir	—	—
d^2	4	Тетраэдр	+6	$[FeO_4]^{2-}$; $[RuO_4]^{2-}$	—	—	—	—
d^1	4	Тетраэдр	+7	$[MO_4]^-$; M = Ru, Os	—	—	—	—
	6	Октаэдр		$OsOF_5$		—	—	—
	7	Пентагональная бипирамида		OsF_7		—	—	—
d^0	4	Тетраэдр	+8	MO_4; M = Ru, Os	—	—	—	—

Биохимия железа

Хотя в организме взрослого человека содержится всего около 4 г железа, оно играет важнейшую роль в процессах переноса кислорода к тканям и клеткам, удаления углекислого газа, окислительного фосфорилирования. Три четверти атомов железа в организме находятся в форме гемоглобина, состоящего из порфиринового комплекса железа, называемого *гемом*, и белка глобина. Гемоглобин обеспечивает транспорт кислорода к тканям организма, а родственный ему белок миоглобин, имеющий более простое строение и в отличие от гемоглобина не обладающий четвертичной структурой, — обусловливает способность тканей запасать кислород. Гемоглобин содержится в эритроцитах крови, а миоглобин присутствует в мышечной ткани. Оба соединения имеют красный цвет, обусловленный наличием в них атома железа в степени окисления +2. Окисление железа приводит к потере биологической активности гемоглобина и мио-

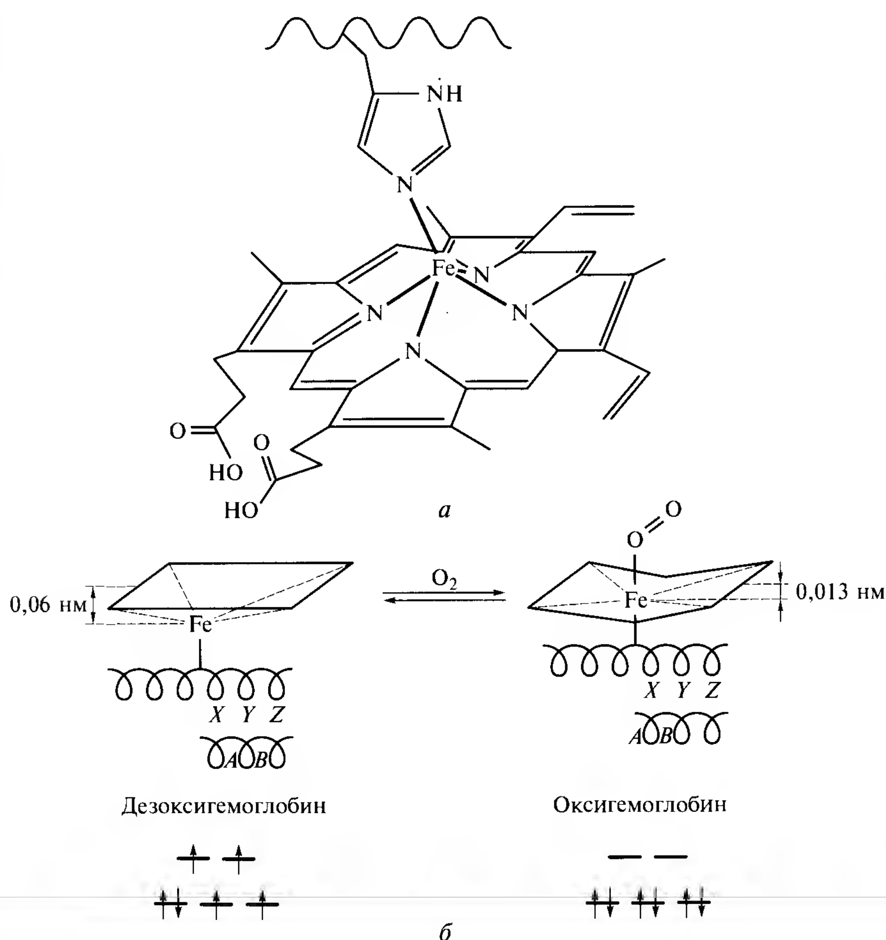


Рис. 6.1. Строение дезоксигемоглобина (*а*) и его окисление в оксиформу (*б*)

глобина! В структуре белка гем расположен в щели между двумя спиралями, образованными полипептидной цепью. Порфириновый комплекс обеспечивает плоскоквадратную координацию атома железа четырьмя атомами азота порфиринового цикла. Атом азота имидазольного кольца аминокислоты гистидина, принадлежащей ближайшей полипептидной цепи, дополняет координационное число железа до пяти. Таким образом, в неоксигенированной форме гемоглобина шестое положение в координационной сфере атома железа остается вакантным, сюда и присоединяется молекула кислорода. При присоединении кислорода комплекс становится диамагнитным за счет перехода атома железа в низкоспиновое состояние (рис. 6.1). Ионный радиус железа уменьшается, и

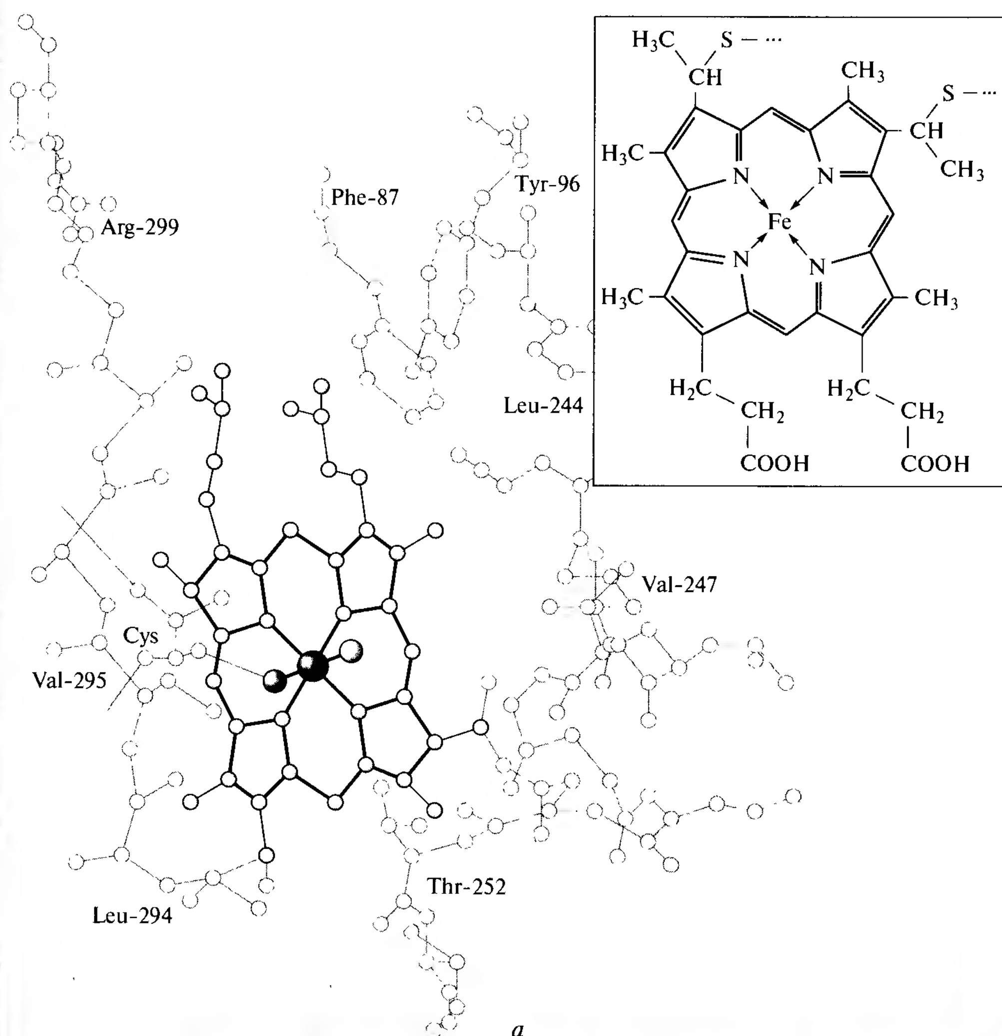
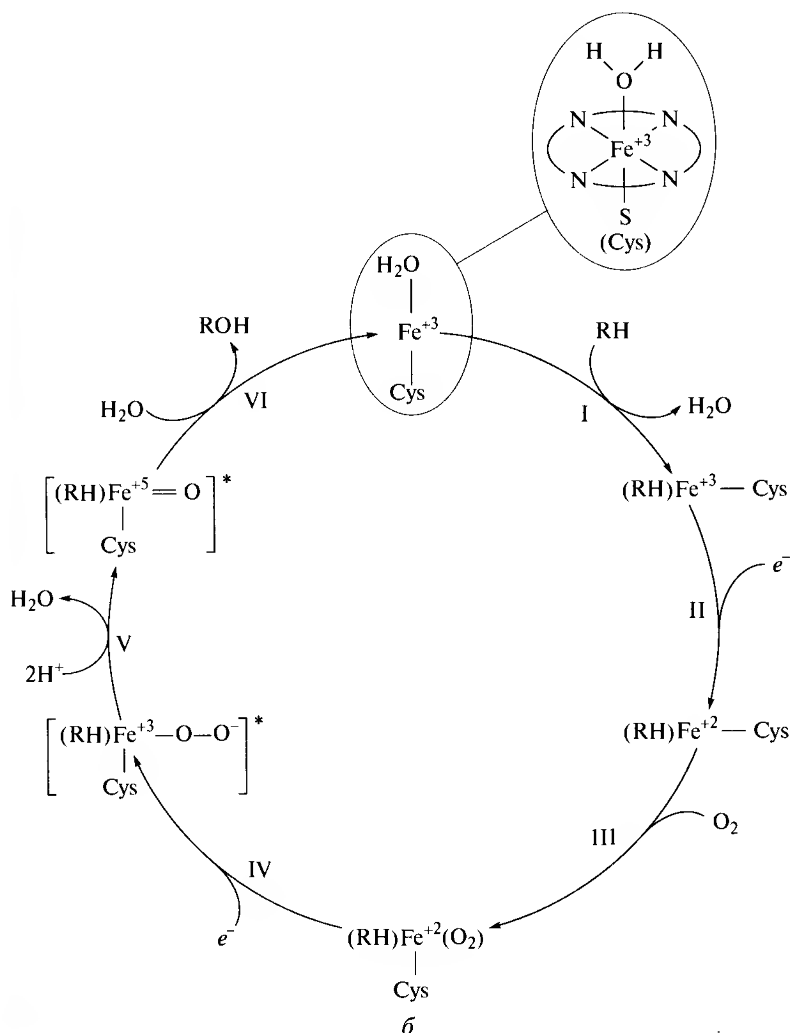


Рис. 6.2. Модель активного центра цитохрома Р-450, окруженного

оно приближается к плоскости порфиринового цикла по сравнению с дезокси-формой. Это приводит к конформационным изменениям в расположении полипептидных цепей.

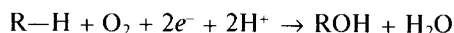
В артериальной крови преимущественно находится оксигемоглобин. По мере того как содержащиеся в нем молекулы кислорода переходят в миоглобин, цвет крови темнеет — это свидетельствует о возвращении гема в прежнюю дезокси-форму. Гемоглобин не только переносит кислород от легких к периферическим тканям, но и ускоряет транспорт углекислого газа от тканей к легким. Сразу после высвобождения кислорода он связывает примерно 15 % углекислого газа, растворенного в крови.



белковой частью молекулы (*а*); каталитический цикл цитохрома Р-450 (*б*)

Молекула CO способна образовывать с гемом более прочный комплекс, чем молекула кислорода, тем самым препятствуя его транспорту от легких к тканям. Именно поэтому вдыхание угарного газа приводит к смерти от нехватки кислорода. Аналогичную роль играет цианид-ион, хотя его токсичность обусловлена главным образом взаимодействием с другими железосодержащими гемопротеинами — *цитохромами*. Цитохромы участвуют в окислительном фосфорилировании — протекающем в митохондриях окислении пирувата, образующегося при первичном окислении углеводов. Выделяющаяся при этом энергия накапливается в форме высокоэнергетических связей молекулы АТФ. В сложной цепи окислительного фосфорилирования цитохромы *a*, *b*, *c* служат переносчиками электронов от одного фермента к другому и, в конечном счете, — к кислороду. При этом атом железа постоянно меняет свою степень окисления.

Наиболее изучен цитохром Р-450, представляющий собой гем, отличающийся от гема в гемоглобине набором заместителей и содержащий железо(III), координированное молекулой воды и атомом серы аминокислоты цистеина (рис. 6.2, *а*). Его роль заключается в гидроксилировании чуждых организму липофильных соединений, образующихся в качестве побочных продуктов или попадающих в организм извне:



$$R{-}H + O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow ROH + H_2O$$

На первой стадии (рис. 6.2, *б*) цитохром присоединяет молекулу субстрата, который затем (стадия II) подвергается восстановлению другим ферментом. Третья стадия — присоединение кислорода — аналогична описанной выше для гемоглобина. В образовавшемся при этом низкоспиновом комплексе железа происходит восстановление координированной молекулы O_2 до пероксид-иона (стадия IV), которое в результате внутримолекулярного электронного переноса приводит к оксоферрильному комплексу, содержащему железо в степени окисления +5 (стадия V). При его восстановлении отделяется окисленный субстрат, а цитохром переходит в исходное состояние (стадия VI).

Гем также лежит в основе *каталаз* и *пероксидаз* — ферментов, катализирующих реакции окисления пероксидом водорода. Одна молекула каталазы за 1 с способна вызвать разложение 44 000 молекул H_2O_2.

В окислительном фосфорилировании наряду с цитохромами участвуют *ферредоксины* — железосерные белки, активным центром которых является кластер, содержащий атом железа, сульфидные мостики и остатки аминокислоты цистеина (рис. 6.3). Найденные в бактериях ферредоксины, содержащие по восемь атомов железа и серы, играют ключевую роль в процессах фиксации атмосферного азота. В молекуле бактериального ферредоксина обнаружены две одинаковые группировки $[Fe_4S_4]$, имеющие форму куба и находящиеся на расстоянии 1,2 нм друг от друга. Эти два кластера расположены внутри полости, образованной цепями из связанных друг с другом аминокислот. В состав нитрогеназы (см. т. 2, с. 169) входят также белки с молекулярной массой около 220 тыс., содержащие два атома молибдена и до 32 атомов железа*. Около 13 % железа в организме человека находится в форме *ферритина* — глобулярного белка, в пустотах которого присутствуют оксогидроксокомплексы железа(III). Ферритин выступает в роли хранилища железа в организме**.

* *Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В.* Биохимия человека. — М.: Мир, 1993.
** *Liu X., Theil E. C.* // Acc. Chem. Res. — 2005. — V. 38. — P. 167.

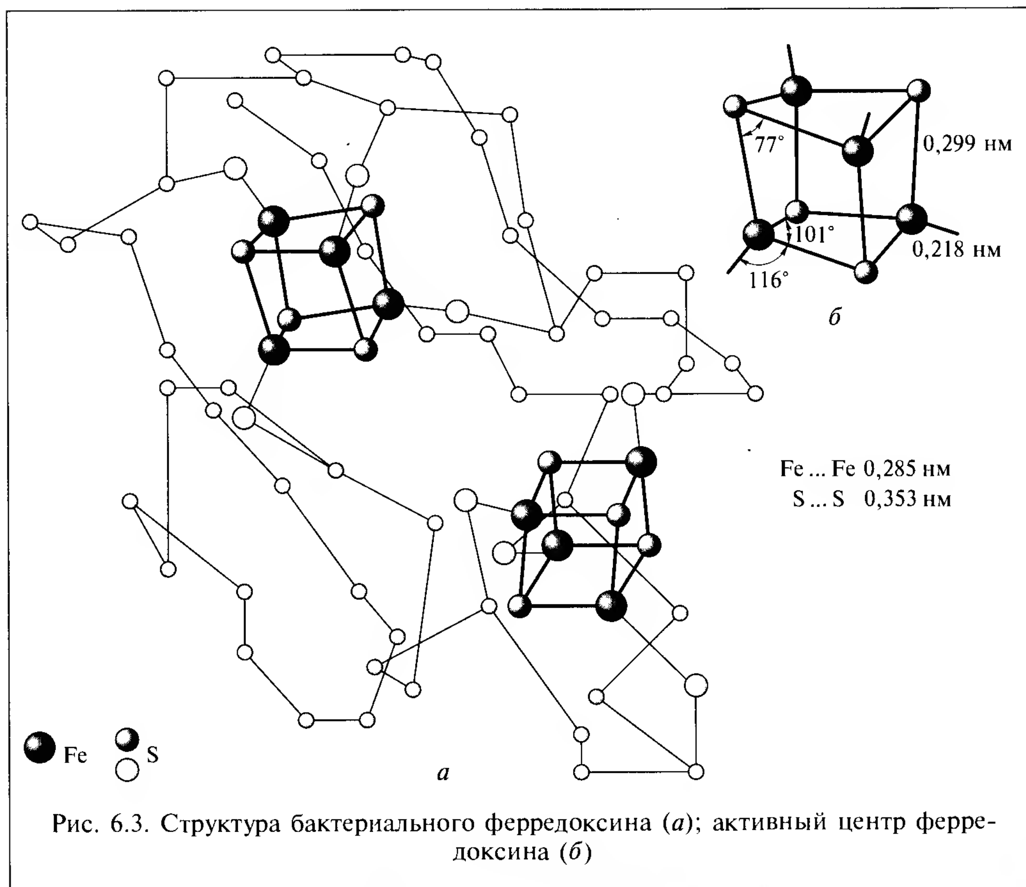


Рис. 6.3. Структура бактериального ферредоксина (*а*); активный центр ферредоксина (*б*)

6.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Нахождение в природе железа. По распространенности в природе среди элементов 8—10-й групп безусловным лидером является железо, точнее — его изотоп ^{56}Fe, ядра которого имеют наибольшую энергию связи протонов и нейтронов и, следовательно, обладают высокой стабильностью.

Количество атомов железа во Вселенной существенно превосходит число атомов любого из соседних элементов в Периодической системе и по порядку величины близко к числу атомов водорода и гелия. Например, на Солнце содержание водорода оценивают в $1 \cdot 10^{12}$ условных единиц, гелия — $6{,}31 \cdot 10^{10}$, а железа — $3{,}16 \cdot 10^{17}$. Это объясняется тем, что ядро нуклида ^{56}Fe принадлежит к числу магических, т.е. имеющих полностью заполненные ядерные оболочки. При возрастании числа нуклонов в ядре энергия связи в расчете на нуклон вначале быстро увеличивается, достигая максимума как раз на ядре железа, затем постепенно убывает (рис. 6.4)*.

* *Тейлер Р.Дж.* Происхождение химических элементов. — М.: Мир, 1975.

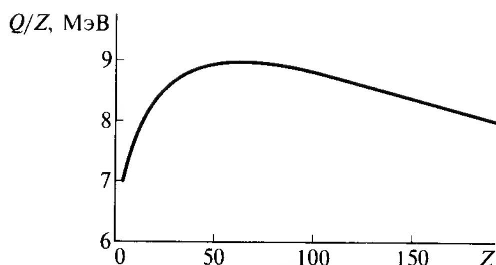


Рис. 6.4. Зависимость энергии связи в расчете на нуклон от заряда ядра элемента

По содержанию в земной коре железо стоит на 4-м месте (4,1 %), уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию; никель ($8 \cdot 10^{-3}$ %) входит во вторую десятку, кобальт ($2 \cdot 10^{-3}$ %) — в третью, а платиновые металлы относят к числу редких (Ru 10^{-7} %, Pt 10^{-7} %, Pd $6 \cdot 10^{-8}$ %, Rh $2 \cdot 10^{-8}$ %, Os 10^{-8} %, Ir $3 \cdot 10^{-10}$ %). В земной коре железо представлено главным образом гематитом Fe_2O_3 (красный железняк), магнетитом Fe_3O_4 (магнитный железняк), лимонитом $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (бурый железняк), сидеритом $FeCO_3$ (железный шпат, шпатовый железняк), ильменитом $FeTiO_3$ и серасодержащим минералом пиритом FeS_2 (железный колчедан). В целом известно более 300 железосодержащих минералов. Значительное количество железа входит в состав различных силикатов и алюмосиликатов, составляющих горные породы. При их выветривании соединения железа, главным образом оксид и оксогидроксид железа(III), попадают в кварцевый песок, глины и почву, придавая им желто-коричневый, землистый цвет. В свободном виде на Земле встречается железо метеоритного происхождения, часто в виде сплава с никелем. Известно и самородное железо в виде чешуек или мелких листочков, вкрапленных в базальты. Лишь изредка оно образует отдельные куски. Такие находки настолько редки, что в каменном и бронзовом веке изготовляемые из самородного железа орудия

Диаграмма состояния системы железо—углерод

Диаграмма состояния системы железо—углерод в области до 5 мас. % углерода, изображенная на рис. 6.5, *а*, имеет важное значение в металлургии для целенаправленного производства разных сортов сталей и чугунов. Чистое железо кристаллизуется в трех модификациях: α, γ, δ, каждая из которых растворяет некоторое количество углерода и устойчива в определенном интервале температур. Твердые растворы углерода в α-железе называют *ферритом*, в γ-железе — *аустенитом*. Модификации α-Fe и δ-Fe имеют кубическую объемно-центрированную, γ-Fe — кубическую гранецентрированную решетку. Растворимость углерода оказывается наибольшей в γ-железе.

Расплавы, содержащие до 1,75 мас. % углерода, после быстрого охлаждения до 1 150 °С представляют собой однородный твердый раствор — аустенит (из него получают сталь). Он мягкий, не обладает ферромагнетизмом, кристаллизуется в виде многогранных зерен. В расплавах, содержащих более 1,7 % углерода, после охлаждения до 1 147 °С кроме твердого аустенита существует еще жидкая эвтектика состава, отвечающего точке *А* (см. рис. 6.5, *а*). При охлаждении ниже 1 147 °С она кристаллизуется и заполняет тонкой смесью кристаллов пространство между кристаллами аустенита. Получающиеся твердые системы представляют собой чугун. В зависимости от условий эвтектика может кристаллизоваться двумя способами. При быстром охлаждении до температуры 220° («закалка») затвердевшая эвтектика состоит из кристаллов *мартенсита* — твердого раствора

труда ценились намного дороже золота. Земная мантия содержит значительное количество железа в форме шпинелей, силикатов, оксидов. Считается, что железо с примесью никеля и серы образует основную часть земного ядра. В поверхностном слое Луны содержание железа достигает 0,5 %.

Освоение способов получения железа из железной руды послужило началом железного века. Для восстановления оксидов железа углем требуется температура выше 1 400 °C, которую не может дать обычный костер. Именно поэтому на ранних стадиях развития общества железные руды не были доступны в качестве сырья для получения металла. Людям приходилось ограничиваться лишь случайными находками метеоритного железа. В начале первого тысячелетия до н.э. был освоен сыродутный способ восстановления руды, основанный на использовании горна — сооружения из камней, обмазанных глиной. В стенах горна оставляли отверстия, в которые по специальным глиняным трубкам — соплам — при помощи кожаных мешков, называемых мехами, нагнетали воздух. В горн засыпали древесный уголь и железную руду, а сверху разводили костер. Образующийся металл сваривался в крицу — пористую массу, из которой ковкой получали изделия.

На смену сыродутному способу пришло доменное производство. Это произошло в результате увеличения высоты печи, потребовавшего также введение флюсов — специальных добавок, образующих с содержащейся в руде пустой породой легкоплавкие шлаки. Поскольку в доменной печи в отличие от горна расплавленный металл длительное время контактирует с углем, он науглероживается, превращаясь в чугун. Это требует лишней операции по «переделу» чугуна в сталь и железо. Первые доменные печи появились в Нидерландах в конце XIV—начале XV в.; в XVI в. они достигали высоты 4—5 м. В России доменное производство возникло в XVII в., а в следующем столетии получило развитие на Урале.

углерода в α-железе. Он имеет тетрагональную решетку, кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов, обладает высокой твердостью. При медленном охлаждении образуется смесь кристаллов аустенита и устойчивого графита. Затвердевшая эвтектика из аустенита и цементита называется *ледебуритом*; причем из расплава, содержащего 4,3 мас. % углерода, выделяется только ледебурит.

При охлаждении аустенита ниже 1 147 °C происходит его перекристаллизация. Из твердых растворов, содержащих менее 0,9 мас. % углерода, в первую очередь выделяется феррит (твердый раствор углерода в α-Fe; см. рис. 6.5, *а*), а из растворов, содержащих более 0,9 мас. % углерода, первым кристаллизуется цементит Fe_3C, который называют вторичным цементитом. В обоих случаях состав остающегося твердого раствора приближается к составу, соответствующему эвтектоидной точке *B*. В этой точке происходит одновременное выделение кристаллов феррита и цементита в виде тонкой слоистой смеси, называемой *перлитом*. Расплав, содержащий 0,9 мас. % углерода, при охлаждении может образовать чистый перлит, не содержащий выделившиеся ранее крупные кристаллы феррита или Fe_3C. Регулируя состав исходного расплава, скорость охлаждения и время нагревания при выбранных по диаграмме температурах, можно получить сплавы с разными характеристиками: микроструктурой, составом, ориентацией и напряжениями в кристаллах. Если затем полученную систему очень быстро охладить (закалить), то все дальнейшие превращения сильно затормозятся, и созданная структура сохранится, хотя и окажется термодинамически неустойчивой. Это и есть путь получения разных сортов сталей.

Температура, °C

1 800
1 700
1 600
1 500
1 400
1 390
1 300
1 200
1 100
1 000
900
800
700
600
500

I
II

δ-Fe
δ-Fe + L
1 493 °C
δ-Fe + γ-Fe
L
L + γ-Fe
γ-Fe
(аустенит)
1 147 °C
A
E
$L + Fe_3C$
α-Fe + γ-Fe
B
723 °C
α-Fe
Перлит
0,9
γ-Fe + Fe_3C (аустенит + цементит)
α-Fe + Fe_3C (феррит + цементит)
Ледебурит

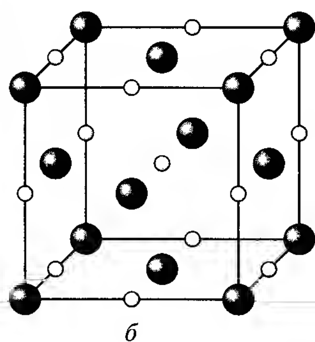
1 535
1 500
1 400
L
δ-Fe + L
L + γ-Fe
γ-Fe
δ-Fe + γ-Fe
0,1 0,2 0,4 0,6
I

1 000
910
800
600
γ-Fe
α-Fe + γ-Fe
α-Fe
α-Fe + Fe_3C
0,01 0,03 0,05
II

0 0,5 1,0 1,5 1,7 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,3 4,5 5,0

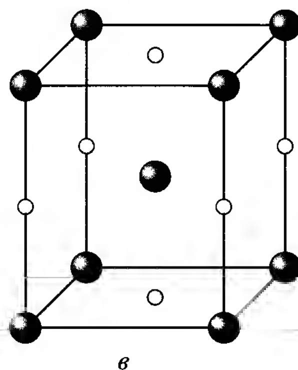
Содержание углерода, мас. %

а

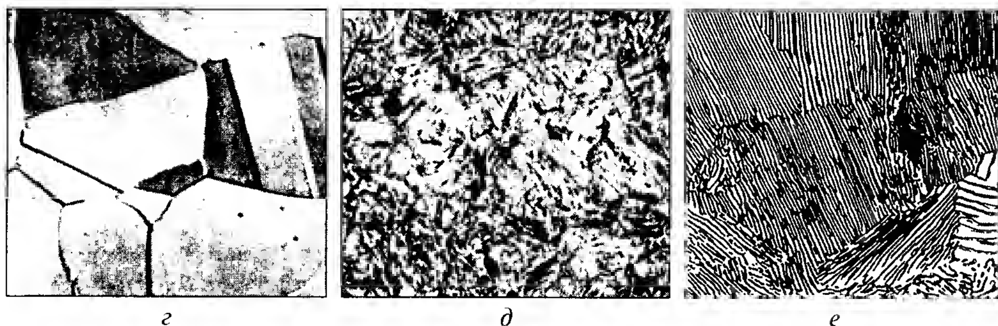


б

Fe ○ C



в

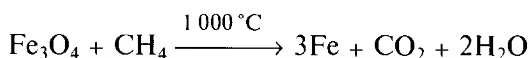


г д е

Рис. 6.5. Система железо—углерод:

а — фазовая диаграмма; *б* — структура аустенита; *в* — структура мартенсита; *г—е* — микрофотографии аустенита (*г*), мартенсита (*д*), перлита (*е*)

Получение железа. В настоящее время железную руду восстанавливают коксом в доменных печах, при этом расплавленное железо частично реагирует с углеродом, образуя карбид железа Fe_3C (цементит), а частично растворяет его. При затвердевании расплава образуется *чугун.* Чугун, используемый для получения стали, называют передельным. *Сталь* в отличие от чугуна содержит меньшее количество углерода. Лишний углерод, содержащийся в чугуне, необходимо выжечь. Этого добиваются, пропуская над расплавленным чугуном воздух, обогащенный кислородом. Существует и прямой метод получения железа, основанный на восстановлении окатышей магнитного железняка природным газом или водородом:



$$Fe_3O_4 + CH_4 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} 3Fe + CO_2 + 2H_2O$$

Очень чистое железо в виде порошка получают разложением карбонила $Fe(CO)_5$.

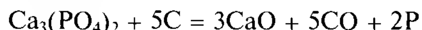
Сплавы железа

Сплавы на основе железа разделяют на чугуны и стали.

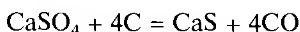
Чугун — сплав железа с углеродом (2—6 мас. % углерода), содержащий углерод в виде твердого раствора, а также кристаллы графита и цементита Fe_3C. Различают несколько видов чугуна, отличающихся по свойствам и цвету излома. Белый чугун содержит углерод в виде цементита. Он обладает высокой хрупкостью и весь идет на передел в сталь (передельный чугун). Серый чугун содержит включения графита — они хорошо видны на изломе. Он менее хрупок, чем белый, и используется для изготовления маховых колес, радиаторов водяного отопления. Добавка в расплав небольшого количества магния вызывает выделение графита не в виде пластинок, а в форме шарообразных включений. Такой

модифицированный чугун обладает высокой прочностью, его используют для изготовления коленчатых валов двигателей. Зеркальный чугун, содержащий 10—20 мас. % марганца и около 4 мас. % углерода, служит раскислителем при производстве стали.

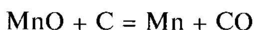
Сырьем для производства чугуна служат железная руда и кокс. Выплавку чугуна проводят в домнах — больших печах высотой до 80 м, выложенных изнутри огнеупорным кирпичом, а сверху покрытых стальным кожухом. Верхняя часть доменной печи называется шахтой, нижняя часть — горном, верхнее отверстие, служащее для загрузки шихты, — колошником (рис. 6.6, *а*). Снизу в печь подают горячий воздух, обогащенный кислородом. В верхней части горна происходит сгорание угля с образованием углекислого газа. Выделяющейся при этом теплоты оказывается достаточно для протекания процесса. Углекислый газ, проходя через слои кокса, восстанавливается до оксида углерода(II), который, реагируя с железной рудой, восстанавливает ее до металла. Для удаления содержащихся в руде примесей, например кварцевого песка SiO_2, в печь добавляют *флюсы* — известняк или доломит, которые разлагаются до оксидов CaO, MgO, связывающих примеси в легкоплавкие шлаки ($CaSiO_3$, $MgSiO_3$). Помимо железа кокс восстанавливает и примеси, содержащиеся в руде, например фосфор, серу, марганец, частично — кремний:



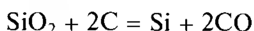
$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C = 3CaO + 5CO + 2P$$



$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$



$$MnO + C = Mn + CO$$



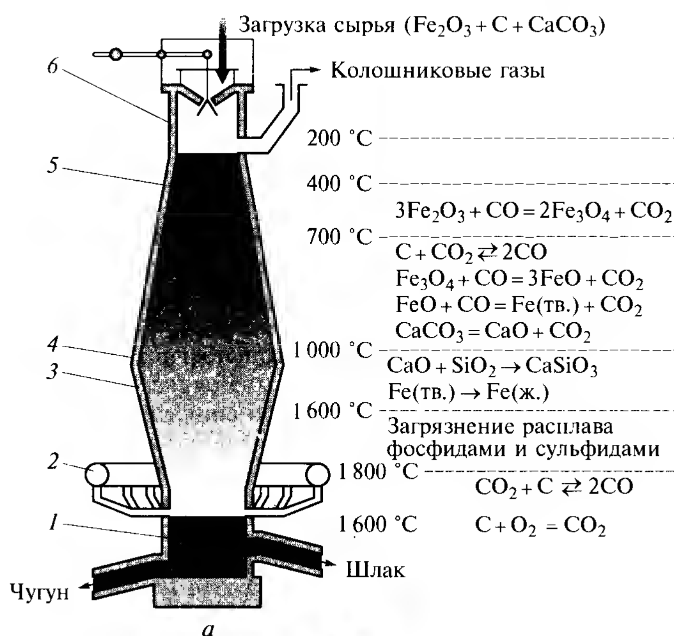
$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

В расплавленном металле сера присутствует в виде сульфида FeS, фосфор — фосфида Fe_3P, кремний — силицида SiC, а избыточный углерод — карбида Fe_3C (цементита). Выходящие из домны газы называют доменными, или колошниковыми. Примерно на одну треть по объему они состоят из угарного газа, поэтому их используют как топливо для подогрева воздуха, поступающего в доменную печь.

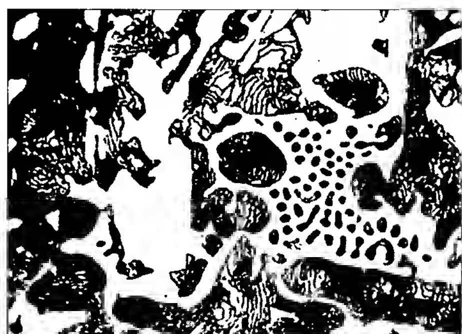
Теоретической границей между чугунами и сталями служит точка *E* (см. рис. 6.5, *а*), соответствующая максимальному насыщению аустенита углеродом. При большем содержании углерода появляется эвтектика, т.е. образуется белый чугун. Таким образом, углерод в стали находится только в виде твердого раствора. Сталь тверже железа, труднее гнется, более упруга, легче ломается, хотя и не так хрупка, как чугун. Чем выше содержание углерода, тем она тверже. В обычных сортах стали допускается присутствие не более 0,05 % серы и 0,08 % фосфора. Даже незначительная примесь серы делает сталь хрупкой при нагревании; в металлургии это свойство стали называют красноломкостью. Содержание в стали фосфора вызывает хладоломкость — хрупкость при низких температурах. Закаленная сталь образуется при резком охлаждении стали, нагретой до температуры красного каления. Такая сталь обладает высокой твердостью, но хрупка. Из закаленной стали изготавливают режущий инструмент. При медленном охлаждении получается отпущенная сталь — она мягкая и пластичная. *Легированием* — введением в расплав легирующих добавок: хрома, марганца, ванадия и других металлов — получают специальные сорта стали. Сталь, содержащая более 13 % хрома, утрачивает способность корродировать на воздухе, становится нержавеющей. Особо прочные стали, содержащие ванадий, используют для отливки брони.

Сырьем для производства стали служит чугун. Суть происходящих при выплавке процессов заключается в удалении из сплава излишнего количества углерода. Для этого через расплавленный чугун пропускают кислород, который окисляет углерод, содержащийся в чугуне в виде графита или цементита, до угарного газа. Однако при этом часть железа также окисляется кислородом до оксида FeO. Для обратного его восстановления до железа в расплав вводят *раскислители*. Как правило, это активные металлы: марганец, барий, кальций, лантан. Они восстанавливают окислившееся железо до металла, а затем отделяются от расплава, всплывая на его поверхность в виде легкоплавких шлаков, взаимодействуя либо с футеровкой печи, либо со специально добавленными флюсами: $MnO + SiO_2 = MnSiO_3$.

Выплавку стали проводят в специальных печах. В зависимости от типа печей различают несколько способов сталеплавильного производства. В мартеновской



а



б

Рис. 6.6. Чугун:

а — схема доменной печи для выплавки чугуна (*1* — горн; *2* — фурмы (отверстия для вдувания воздуха); *3* — заплечики; *4* — распар; *5* — шахта; *6* — колошник); *б* — белый чугун под микроскопом (белое поле соответствует цементиту; темные зерна — перлит и избыточный вторичный цементит, образующиеся при распаде аустенита; увеличено в 1 000 раз)

печи плавильное пространство представляет собой ванну, перекрытую сводом из огнеупорного кирпича (рис. 6.7, *а*). В верхнюю часть печи впрыскивают топливо, которым служит природный газ или мазут. Теплота, выделяющаяся при горении топлива, нагревает шихту и вызывает ее плавление. За 6—8 ч, в течение которых расплавленный чугун находится в мартеновской печи, в нем постепенно выгорает углерод. После этого расплавленную сталь выливают и через некоторое время вновь загружают чугун. Мартеновский процесс является периодическим. Главное его преимущество заключается в том, что получаемую сталь можно разливать в крупные формы. По производительности мартеновский процесс уступает кислородно-конвертерному, который проводят не в крупных печах, а в небольших конвертерах — аппаратах грушевидной формы, сваренных из стали и выложенных изнутри огнеупорным кирпичом. Сверху через конвертер, укрепленный на горизонтальной оси, продувают воздух, обогащенный кислородом. Образующиеся оксиды марганца и железа реагируют с силикатной

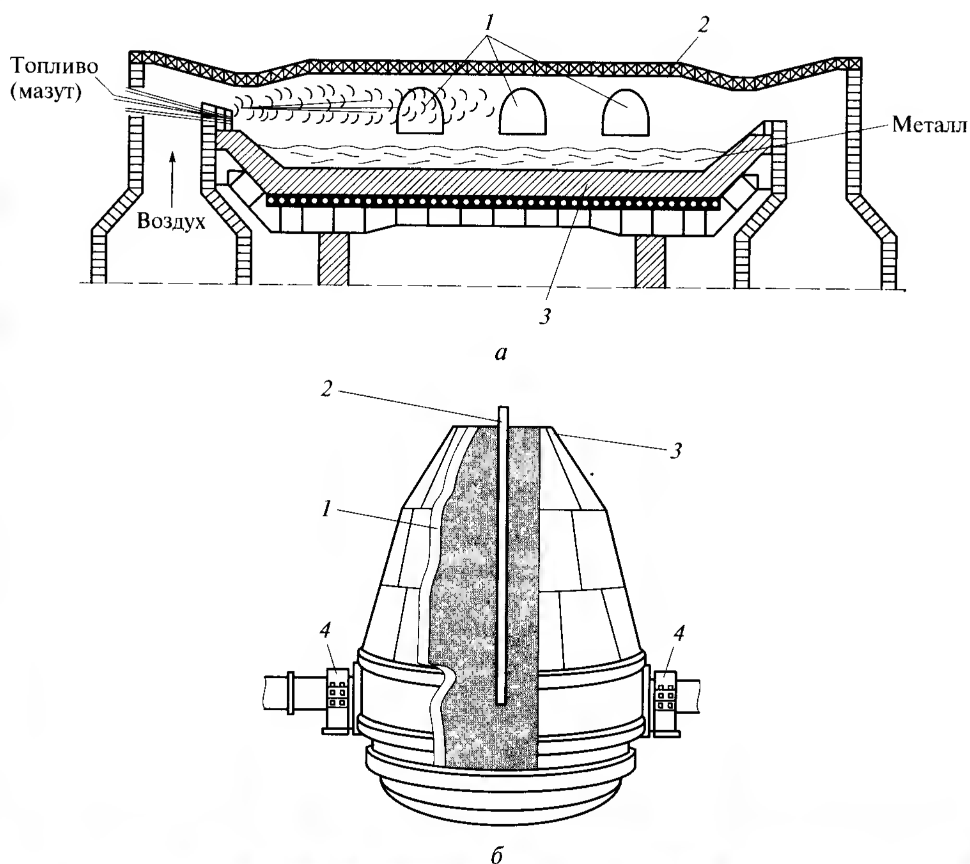


Рис. 6.7. Сталелитейное производство:

а — мартеновская печь (*1* — окна для загрузки шихты; *2* — свод печи; *3* — под печи); *б* — кислородный конвертер (*1* — кожух с огнеупорной футеровкой; *2* — труба для подачи кислорода; *3* — горловина; *4* — цапфы, на которых вращается конвертер)

футеровкой конвертера, образуя шлаки. Процесс длится около 40 мин, после чего конвертер переводят в наклонное положение и последовательно выливают расплавленную сталь и шлаки (рис. 6.7, *б*). Конвертеры с футеровкой из силикатного кирпича, называемые бессемеровскими (по имени английского изобретателя Г. Бессемера), не пригодны для выплавки стали из чугунов, содержащих фосфиды железа. Для передела чугунов, богатых фосфором, используют томасовские конвертеры, которые изнутри выложены известняком или доломитом. Выплавку стали проводят в присутствии извести, которая связывает содержащийся в чугуне фосфор в фосфаты, образующие шлак (томасовский шлак), который используют в качестве удобрения. Легированные стали выплавляют в электропечах при температуре выше 3000 °С. Это позволяет получать стали с особыми свойствами, в том числе сверхпрочные и тугоплавкие.

Сплавы с эффектом памяти формы

Эффектом памяти формы называют свойство некоторых материалов, подвергшихся пластической деформации, восстанавливать свою исходную форму при нагревании.

Пластичные материалы при ударе или нагрузке подвергаются необратимой деформации, т. е. изменяют форму. Такие воздействия не приводят к искажению элементарной ячейки и изменению симметрии кристаллов. Материал, подвергшийся сдвигу, не отличается от исходного, и после снятия нагрузки накопленная деформация сохраняется. Это означает, что сдвиг не порождает сил, стремящихся к восстановлению исходной формы.

Однако известны материалы, пластическая деформация которых обратима при изменении температуры. В этих веществах при определенной температуре происходит *мартенситное превращение* — фазовый переход, сопровождающийся изменением структуры вследствие направленного сдвига атомов. Скорость мартенситных превращений огромна — она сравнима со скоростью распространения звука в твердом веществе. Низкотемпературную модификацию принято называть *мартенситом*, а высокотемпературную — *аустенитом*. Аустенит обычно имеет более высокую симметрию кристаллов, мартенсит склонен к механическому двойникованию. Температура мартенситных превращений определяется химическим составом, условиями термической и механической обработки материалов. Например, для никелида титана NiTi (рис. 6.8, *а*) температура мартенситных превращений изменяется в интервале 30—80 °С; введение в него всего 3 % железа понижает ее до −170 °С, а легирование благородными металлами повышает до 800 °С и более.

Как реально протекают мартенситные превращения (рис. 6.8, *б*)? При охлаждении из состояния аустенита при некоторой характеристической температуре появляются первые кристаллы мартенсита. При дальнейшем охлаждении их размеры и количество растут, пока кристаллы не заполнят весь объем. Возникновение каждого кристаллика новой мартенситной фазы сопровождается изменением параметров ячейки в результате незначительного смещения положения атомов. Это приводит к сдвиговой деформации, которая может быть направлена в

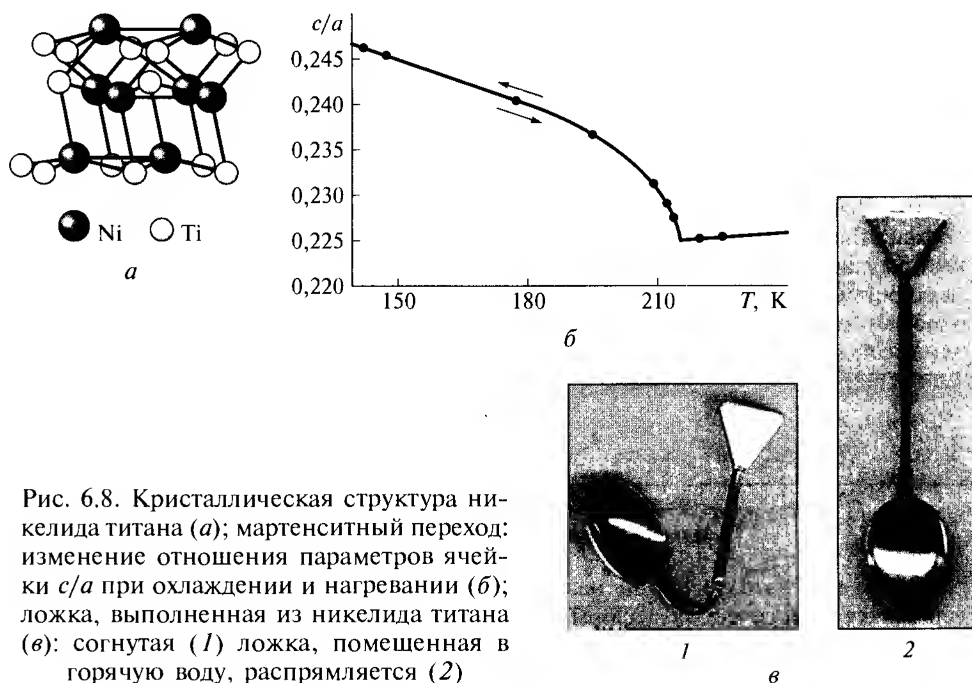


Рис. 6.8. Кристаллическая структура никелида титана (*а*); мартенситный переход: изменение отношения параметров ячейки *c/a* при охлаждении и нагревании (*б*); ложка, выполненная из никелида титана (*в*): согнутая (*1*) ложка, помещенная в горячую воду, распрямляется (*2*)

разных направлениях в зависимости от конкретного материала. Если проводить охлаждение под нагрузкой, то происходит избирательное образование кристаллов мартенсита, которые будут способствовать деформации в направлении приложенного усилия.

Нагревание вызывает обратное превращение мартенсита в аустенит путем зарождения и роста кристаллов аустенита. При этом восстанавливаются кристаллические структуры и микродеформации каждого кристаллика, что неизбежно приводит к полному восстановлению макродеформаций, которого не удается избежать, даже прикладывая нагрузки обратного знака. Такой возврат неупругих деформаций называют эффектом памяти формы.

Подобные процессы можно повторять многократно. Если деформированный образец жестко зафиксировать в устройстве для создания давления и нагреть выше температуры мартенситного перехода, он мог бы восстановить приобретенную деформацию. Но из-за жесткой фиксации образца эта деформация перейдет в упругую или упругопластическую, которая передастся на фиксирующее устройство и вызовет механические напряжения, называемые реактивными. Они достигают весьма больших значений — для сплавов меди до 600 МПа, для материалов на основе никелида титана до 1 300 МПа. Это явление широко используют в технике, науке, медицине. Металлы и сплавы, обладающие способностью к регенерации деформаций, можно заставить выполнять сложные движения. Уже созданы и работают самораскрывающиеся космические антенны и солнечные батареи, самовыдвигающиеся телескопы, перестраиваемые несущие конструкции. Можно скреплять трубы и стержни с помощью надетых на них муфт из сплавов с памятью формы — наружной стягивающей муфтой или

внутренней распорной муфтой из никелида титана. Таким образом удается соединять металл с резиной, пластмассами, керамикой.

Особенно важно, что для проявления эффекта памяти формы не требуется сильного нагревания. Этой цели можно достичь горячей водой (рис. 6.8, *в*), солнечным светом или даже суточными перепадами температуры. Парк одного из европейских городов украшает скульптура в форме кисти человека, выполненная из никелида титана. В ночное время при понижении температуры кисть сжимается в кулак, утром при повышении температуры срабатывает эффект памяти формы*, и кисть расжимается.

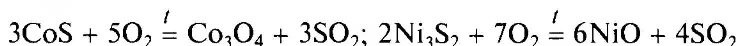
* *Тихонов А. С., Герасимов А. П., Прохорова И. И.* Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. — М.: Машиностроение, 1981.

Нахождение в природе кобальта и никеля. Кобальт встречается в природе главным образом в виде соединений с мышьяком: смальтита $CoAs_2$ (кобальтового шпейса) и кобальтита CoAsS (кобальтового блеска), однако эти минералы слишком редки и не образуют самостоятельных месторождений. Также кобальт входит в состав комплексных медно-кобальтово-никелевых и медно-кобальтовых сульфидных руд; в небольших количествах содержится в глинах и сланцах, которые образовались в условиях недостатка кислорода.

Никель подобно кобальту имеет высокое сродство к мышьяку и сере, а из-за близости ионных радиусов часто изоморфен соединениям кобальта, железа и меди. Благодаря этому большое количество никеля в литосфере связано в полисульфидные медно-никелевые руды. Среди сульфидных минералов наибольшее значение имеют миллерит NiS (желтый никелевый колчедан), пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$, хлоантит $NiAs_2$ (белый никелевый колчедан). Другим важным никелевым сырьем являются серпентиновые породы, представляющие собой осно́вные силикаты, например гарниерит $(Ni, Mg)_6[Si_4O_{10}(OH)_8] \cdot 4H_2O$. В небольшом количестве соединения никеля содержатся в ископаемых углях, сланцах, нефти.

Получение кобальта и никеля. Главным сырьем для производства кобальта и никеля служат полисульфидные руды*.

Агломерированную руду смешивают с серной кислотой и переплавляют в шахтной печи в штейн, состоящий из сульфидов железа, кобальта, никеля и меди. Это позволяет отделить его от силикатов, образующих шлаки. При охлаждении расплавленного штейна сульфиды выделяются в кристаллическом виде. Их измельчают, а затем нагревают до 1300 °С в токе воздуха. Способность сульфидов к окислению убывает в ряду FeS > CoS > Ni_3S_2, поэтому сначала с кислородом реагирует сульфид железа, который превращают в шлак добавлением кремнезема. Дальнейшее окисление приводит к образованию оксидов кобальта и никеля:



$$3CoS + 5O_2 \overset{t}{=} Co_3O_4 + 3SO_2;\ 2Ni_3S_2 + 7O_2 \overset{t}{=} 6NiO + 4SO_2$$

* Силикаты и другие кислородсодержащие никелевые руды предварительно переводят в сульфиды сплавлением с обезвоженным гипсом и углем при температуре 1 500 °С:



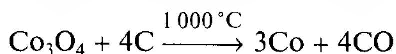
$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO;\ 3NiO + 3CaS = Ni_3S_2 + 3CaO + S$$

Их переводят в раствор обработкой серной кислотой или прибегая к анодному окислению. Примесь меди удаляют введением никелевого порошка, восстанавливающего ее до простого вещества. Кобальт и никель обладают близкими химическими свойствами. Для их разделения раствор подщелачивают и обрабатывают хлоратом натрия или хлором, который окисляет лишь ио́ны кобальта:

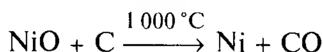


$$2CoSO_4 + Cl_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2CoOOH\downarrow + 2NaCl + 3CO_2\uparrow + 2Na_2SO_4$$

В слабокислой среде кобальт остается в осадке в форме оксогидроксида, а никель переходит в раствор в виде соли, которую переводят в гидроксид. Оксиды, полученные прокаливанием гидроксидов, восстанавливают углем:

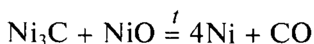


$$Co_3O_4 + 4C \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} 3Co + 4CO$$



$$NiO + C \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} Ni + CO$$

При восстановлении образуются также карбиды Co_3C, Ni_3C, для их удаления оксид берут в избытке:



$$Ni_3C + NiO \overset{t}{=} 4Ni + CO$$

Для получения более чистых металлов применяют электролитическое рафинирование, что позволяет выделить также платиновые металлы, содержавшиеся в штейне.

Применение кобальта и никеля. Более половины производимых кобальта и никеля расходуется на производство сплавов. Магнитные сплавы на основе кобальта (Fe—Co—Mo, Fe—Ni—Co—Al, Sm—Co) способны сохранять магнитные свойства при высоких температурах. Металлокерамические сплавы, представляющие собой карбиды титана, вольфрама, молибдена, ванадия и тантала, цементированные кобальтом, идут на изготовление режущих инструментов. Стали с большим содержанием никеля и хрома не корродируют на воздухе, из них делают хирургические инструменты, аппаратуру для химической промышленности. Жаростойкий хромоникелевый сплав нихром, содержащий 20—30 % хрома, обладает высоким электрическим сопротивлением, из него изготавливают спирали электронагревателей. В качестве нагревательных элементов также используют медно-никелевые сплавы константан (40 % Ni, 60 % Cu) и никелин (30 % Ni, 56 % Cu, 14 % Zn); из монеля (68 % Ni, 28 % Cu, 2,5 % Fe, 1,5 % Mn) чеканят монету.

Важное значение имеют *суперсплавы* — материалы на основе железа, кобальта или никеля, специально разработанные для эксплуатации при высоких температурах. Они обладают высокой коррозионной стойкостью, сохраняют прочность в интервале температур, при которых работают газовые турбины, характеризуются высоким модулем упругости и низким коэффициентом термического расширения. По сочетанию стойкости к окислению и прочности эти материалы не находят себе равных. Многие суперсплавы имеют кубическую гранецентрированную решетку, которая, будучи наиболее плотной из всех кристаллических структур, обеспечивает исключительные термомеханические свойства материала. Сплав состоит из основы (Fe, Co, Ni), содержит добавки металлов, повышающих стойкость поверхности (Cr), и элементы (Al), формирующие кубическую γ'-фазу (γ'-Ni_3Al), обладающую высокой прочностью и устой-

чивостью к окислению. Введение в суперсплавы небольших количеств углерода (0,05—0,2 %) приводит к образованию карбидов, например TiC, которые за время эксплуатации сплава при высоких температурах постепенно превращаются в карбиды состава $M_{23}C_6$ и M_6C, легко поддающиеся воздействию термической обработки. Выделяющийся при этом углерод переходит в форму твердого раствора. Таким образом, структуру суперсплава можно представить в виде твердого раствора с мелкокристаллическими включениями интерметаллидов и карбидов, обеспечивающих его твердость и прочность. Дополнительное легирование способствует замедлению диффузионных процессов, повышению стабильности структуры при высоких температурах. Одним из первых в 1935 г. был разработан суперсплав Rex-78, на 60 % состоящий из железа, на 18 % — из никеля, на 14 % — из хрома, а также содержащий небольшое количество молибдена, титана, меди, бора, углерода. Его используют для изготовления рабочих лопаток турбин и сопел*.

Мелкодисперсные кобальт и никель обладают высокой каталитической активностью. Тонкий порошок кобальта, осажденный на носителе, служит катализатором гидроформилирования по Фишеру—Тропшу. Никель часто заменяет платину в процессах гидрирования, например растительных жиров. В лаборатории каталитически активный мелкодисперсный порошок никеля (скелетный никель, никель Ренея) получают обработкой никельалюминиевого сплава щелочью в инертной или восстановительной атмосфере. Никель идет на производство щелочных аккумуляторов.

Многие соединения кобальта ярко окрашены и издревле используются в качестве пигментов для приготовления красок: алюминат кобальта $CoAl_2O_4$ («синий кобальт», «гжельская синяя») имеет синий цвет; станнат Co_2SnO_4 («церулеум», «небесно-голубой») — голубой с синеватым оттенком; фосфаты $Co_3(PO_4)_2$ («кобальт фиолетовый темный») и $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ («кобальт фиолетовый светлый») — красновато-фиолетовые; смешанный оксид кобальта(II) и цинка nCoO · mZnO («зеленый кобальт», «ринманова зелень») — ярко-зеленый; силикаты кобальта («шмальта», «кобальтовое стекло») — темно-синие**. Добавление оксида кобальта в стекло придает ему синий цвет.

Железные пигменты обычно имеют желто-коричневую или красно-коричневую окраску разных оттенков. Среди природных пигментов наиболее известны охра — кристаллический оксогидроксид FeO(OH) и сиена, содержащая глину. При прокаливании они дегидратируются, приобретая красный цвет. Коричневая умбра образуется при выветривании железных руд, содержащих марганец. Черным пигментом является магнетит.

Нахождение в природе платиновых металлов. Платиновые металлы встречаются в природе преимущественно в самородном виде — в форме простых веществ, сплавов между собой и другими благородными металлами. В небольших количествах они входят в состав некоторых полисульфидных руд, крайне редки находки их собственных сульфидных минералов, например лаурита RuS_2, куперита PtS. Среднее суммарное содержание платиновых металлов в уральских сульфидных рудах составляет 2—5 г в 1 т. В природе зерна платины часто встречаются в тех же россыпях, что и золото, поэтому в виде отдельных включений они иногда заметны на поверхности древних золотых изделий, преимущественно египетского происхождения. Большие запасы самородной платины

---

* Суперсплавы: II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. — М.: Металлургия, 1995.

** *Беленький Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология пигментов. — Л.: Химия, 1974.

сосредоточены в южно-американских Андах. В составляющих их породах крупинки платины вместе с частицами золота часто оказываются включенными в пироксены и другие осно́вные силикаты, из которых в результате эрозии они переходят в речные пески. Намытое из них золото содержит мелкие кристаллы платины, отделить которые необычайно трудно. В средние века к этому и не стремились: примесь тяжелых зернышек лишь увеличивала массу драгоценного металла. Изредка встречаются и крупные самородки платины, вплоть до 9 кг. Они обязательно содержат примеси железа, меди, платиноидов, а иногда золота и серебра. Например, металл месторождения Чоко в Колумбии, разрабатывавшегося еще древними инками, имеет примерный состав, %: Pt 86,2, Pd 0,4, Rh 2,2, Ir 1,2, Os 1,2, Cu 0,4, Fe 8,0, Si 0,5. Самородный иридий содержит 80—95 % Ir, до 2,7 % Ru, до 6,1 % Pt; осмий — 82—98,9 % Os, 0,9—19,8 % Ir, до 10 % Ru, 0,1—3,0 % Pt, до 1,3 % Rh, до 1 % Fe.

В России первая платиновая россыпь была открыта в 1824 г. на Северном Урале, вскоре в районе Нижнего Тагила началась разработка месторождений. С этого времени и вплоть до 1934 г. на рынке мировых поставщиков платины лидировала Россия, уступив место сначала Канаде, а с 1954 г. — ЮАР, обладающей крупнейшими месторождениями металла.

Аффинаж

Аффинажем называют получение благородных металлов высокой чистоты. Аффинаж платиновых металлов основан на разделении химических соединений этих элементов благодаря различию некоторых их свойств: растворимости, летучести, реакционной способности (рис. 6.9). Сырьем служат обогащенные шламы, оставшиеся от медных и никелевых производств, полученные растворением лома технических изделий, содержащих драгоценные металлы (платиноиды, а также золото, серебро, медь, железо), и отработанных катализаторов. Для удаления кремнезема и неблагородных металлов в большинстве технологических схем прибегают к плавлению шлама со свинцовым глетом PbO и древесным углем. При этом неблагородные металлы, содержащиеся в шламе, окисляются свинцовым глетом до оксидов, а образующийся свинец концентрирует в себе серебро, золото и металлы платиновой группы. Полученный свинцовый королек, называемый также веркблеем, подвергают *купелированию* — окислительному плавлению на капели — пористом сосуде из костяной золы, магнезита и портландцемента. При этом бо́льшая часть свинца окисляется и поглощается материалом капели. После купелирования сплав обрабатывают серной кислотой для удаления серебра. Теперь он содержит благородные металлы. Важнейшей операцией аффинажа является взаимодействие с царской водкой (см. рис. 6.9), в которой растворяется бо́льшая часть золота, палладия и платины, а рутений, осмий, родий и иридий преимущественно остаются в осадке. Для отделения золота от платины и палладия на раствор действуют железным купоросом, что приводит к выделению золота в свободном виде. Палладий и платину, присутствующие в растворе в форме хлоридов и хлоридных комплексов, разделяют, основываясь на различной растворимости солей. Многочасовое кипячение шлама в царской водке приводит к частичному переходу в раствор и других платиновых металлов, поэтому полученная по данной схеме платина содержит примеси родия и иридия. Из остатка, не растворимого в царской вод-

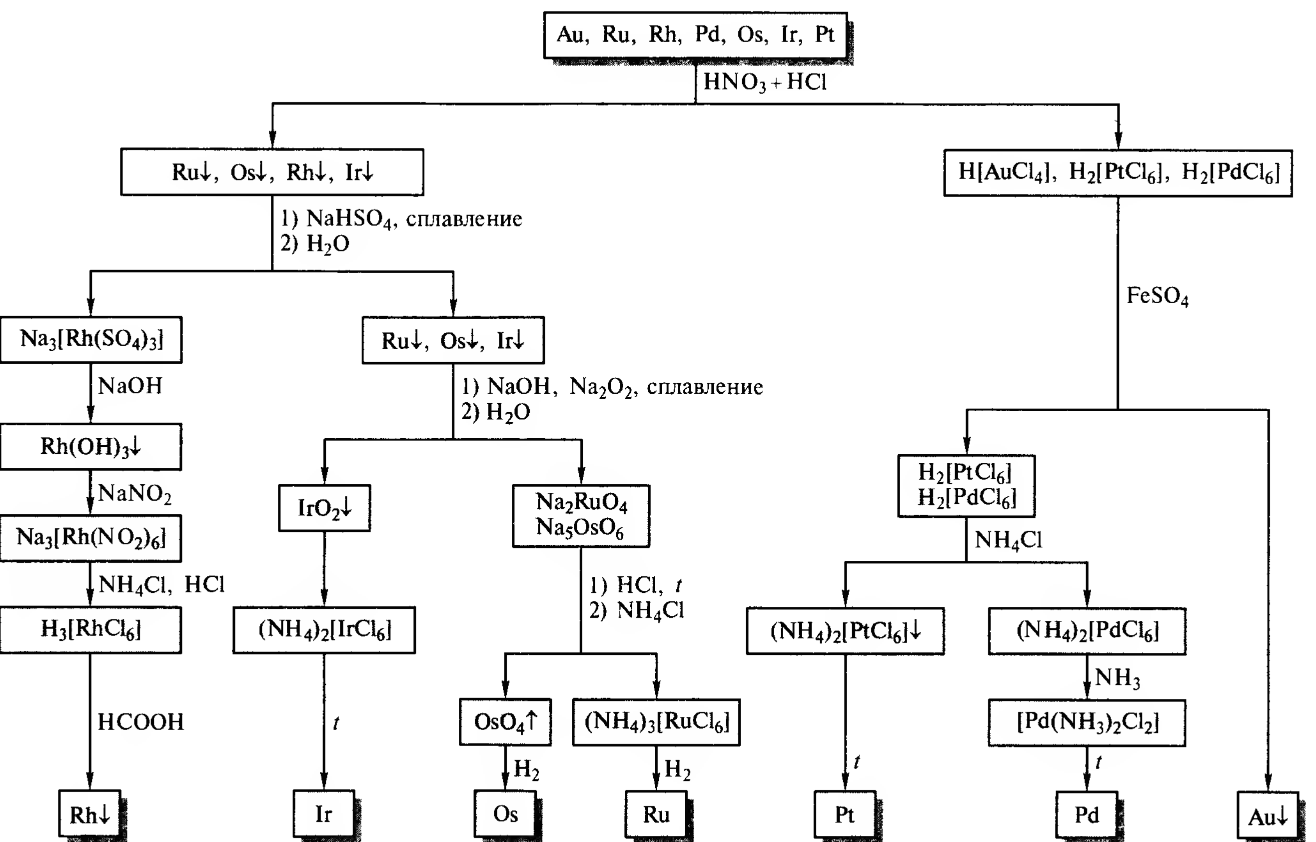


Рис. 6.9. Упрощенная схема аффинажа благородных металлов

ке, родий выделяют сплавлением с гидросульфатом натрия. При выщелачивании плава родий переходит в раствор в форме комплексных сульфатов. Рутений, осмий и иридий, устойчивые к кислотному вскрытию, подвергают окислительному сплавлению с щелочью. Раствор, полученный при выщелачивании плава, содержит рутенаты и осматы, а бо́льшая часть иридия переходит в осадок в форме диоксида. Отделение рутения от осмия основано на возгонке высших оксидов и улавливании их раствором соляной кислоты. При этом оксид рутения восстанавливается и в виде хлоридных комплексов концентрируется в растворе, а осмиевый ангидрид переходит в газовую фазу и частично уходит в атмосферу. Это допускают, так как осмий — наименее востребованный из платиноидов. Точную схему аффинажа подбирают для конкретного сырья в зависимости от содержания в нем различных металлов.

Применение платиновых металлов. Благодаря высокой температуре плавления самородная платина в отличие от золота не плавится в горне, из-за наличия примесей не поддается ковке ни в холодном, ни в горячем виде. Поэтому металл долгое время не находил применения, он пользовался спросом лишь у фальшивомонетчиков, которые подмешивали его к золоту для увеличения массы. Дело дошло до того, что король Испании в 1755 г. издал указ, согласно которому всю платину, добываемую при разработке колумбийских россыпей в Чоко, надлежало отделять от золота и топить в реках. За 43 года действия указа было уничтожено до 4 т драгоценного металла.

Получить слиток металла впервые удалось русским инженерам в 1826 г. Для этого крупинки самородной платины растворяли в царской водке, а затем осаждали в виде пористой губчатой массы, которую формовали под прессом при температуре 1 000 °C. При этом металл приобретает ковкость и пластичность. В России с 1828 по 1845 г. чеканили платиновые монеты, а также медали, ювелирные украшения. Оправы для бриллиантов и многих других драгоценных камней, выполненные из платины, выглядят намного эффектнее, чем серебряные. Добавление платины в ювелирное серебро делает его более тяжелым и прочным. Широкое применение в ювелирном деле находит «белое золото» — серебристо-белый сплав золота с палладием (90 % Au, 10 % Pd) или платиной (60 % Au, 40 % Pt). Интересно, что золото не смешивается с платиной в твердом виде, такой сплав представляет собой смесь твердых растворов платины в золоте и золота в платине. При увеличении содержания платины цвет золота изменяется до серовато-желтого и серебристо-серого. Такие сплавы использовали ювелиры фирмы Фаберже.

Ежегодное мировое потребление платиновых металлов оценивается в 200 т. По цене платина примерно вдвое превосходит золото, а родий, иридий, рутений и осмий — в несколько раз дороже платины. Самый дешевый из платиновых металлов — палладий. Он стоит менее 4 долл. США за 1 г.

Важнейшие области использования платиновых металлов представлены в табл. 6.4. В таблицу не включен осмий, мировое ежегодное производство которого исчисляется всего несколькими килограммами. Хотя разработанные на его основе катализаторы гидрирования эффективнее платиновых, а добавление его в сплавы сильно повышает их износостойкость, осмий и его

Таблица 6.4

Структура потребления платиновых металлов, %

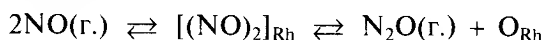
Отрасль	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Химическая	4,5	3,4	2,8	48,0	37,0
Электронная	4,3	26,5	1,8	—	55,0
Производство автомобильных катализаторов	31,6	43,5	89,5	—	—
Ювелирная	37,8	3,0	—	—	—
Стекольная	4,7	—	3,7	—	—
Нефтехимическая	2,5	—	—	—	—
Закупки инвесторами	7,2	—	—	—	—
Прочее	7,4	23,6	2,2	52,0	8,0

соединения пока не находят практического применения ввиду высокой стоимости.

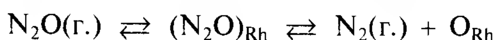
Среди потребителей платины, родия и палладия на первом месте стоит автомобильная промышленность, которая широко внедряет сделанные на их основе катализаторы для дожигания выхлопных газов двигателей. Эффективность использования катализаторов напрямую зависит от качества бензина — высокое содержание в нем органических соединений серы приводит к быстрому отравлению катализатора и его деградации.

В настоящее время широкое распространение получили трехфункциональные катализаторы (вызывают полное окисление углеводородов, оксида углерода(II) и оксидов азота), разработанные в США в начале 1970-х гг. Основу каталитического нейтрализатора выхлопных газов составляет керамическая ячеистая структура, на которую нанесен γ-Al_2O_3, содержащий примеси оксидов лантана, церия, бария, никеля, а также платиновых металлов: родия, палладия и платины.

Главную роль в окислении играет родий — его содержание в каталитическом нейтрализаторе небольшого автомобиля составляет примерно треть грамма. Механизм каталитического окисления* предполагает сорбцию продуктов неполного сгорания поверхностью металла и последующий разрыв связи N—O и образование связи C—O:



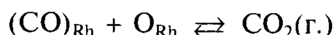
$$2NO(г.) \rightleftarrows [(NO)_2]_{Rh} \rightleftarrows N_2O(г.) + O_{Rh}$$



$$N_2O(г.) \rightleftarrows (N_2O)_{Rh} \rightleftarrows N_2(г.) + O_{Rh}$$



$$CO(г.) \rightleftarrows (CO)_{Rh}$$



$$(CO)_{Rh} + O_{Rh} \rightleftarrows CO_2(г.)$$

* *Kimmer F. T.* // J. Phys. Chem. — 1986. — V. 90. — P. 4747; *Shelef M.*, *Graham G. W.* // Catal. Rev. Sci. and Eng. — 1994. — V. 36. — P. 433.

В процессах риформинга используют платинорениевые сплавы, при гидрировании, а также при окислении аммиака до оксида азота(II) и сернистого газа до серного ангидрида — платинированный асбест, в производстве синтетического ацетальдегида (вакер-процесс) — хлорид палладия(II). Соединения родия находят применение главным образом в гомогенном катализе. Наиболее известен хлорид трифенилфосфинродия(I) $Rh(PPh_3)_3Cl$, часто называемый катализатором Уилкинсона. В его присутствии многие процессы гидрирования протекают уже при комнатной температуре.

Благодаря высокой термостойкости и большим значениям термоэлектродвижущей силы сплавы платиновых металлов используют при производстве термопар для измерения высоких температур: платинородиевые термопары работают при нагревании до 1 300 °С, а родийиридиевые — 2 300 °С.

Химическая инертность и тугоплавкость делает платину и платиноиды удобными материалами для изготовления электродов, лабораторной посуды, химических реакторов, например стеклоплавильных аппаратов. Палладий служит основным материалом для многослойных керамических конденсаторов, используемых в компьютерах, мобильных телефонах. В электротехнике платину и палладий используют для нанесения защитных покрытий на электрические контакты и сопротивления, поэтому их можно извлекать из отработанных электротехнических устойств. Препараты платины находят применение в химиотерапии опухолевых заболеваний.

6.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Физические свойства простых веществ представлены в табл. 6.5—6.7.

Железо — серебристо-белый, ковкий и пластичный тугоплавкий металл, существующий в форме нескольких полиморфных модификаций. При температуре ниже 910 °С устойчива структура с объемно-центрированной кристаллической решеткой (α-Fe), она обладает ферромагнетизмом. При температуре 769 °С доменная структура разрушается, ферромагнитные свойства исчезают, и железо становится парамагнетиком (β-Fe). Этот фазовый переход сопровождается лишь небольшим расширением кристаллической решетки и резким увеличением теплоемкости; существенных изменений кристаллической структуры при этом не происходит. Дальнейшее нагревание до 910 °С приводит к возникновению более плотной модификации (γ-Fe) с кубической гранецентрированной решеткой.

В отличие от α-Fe модификация γ-Fe способна значительно лучше растворять углерод — до 1,7 мас. % (точка *E* на рис. 6.5, *a*). Образующийся при этом твердый раствор внедрения называют аустенитом, в отличие от феррита — твердого раствора углерода в α-железе, максимальная концентрация которого достигает 0,03 мас. %. При температуре 1 400 °С железо вновь приобретает кубическую объемно-центрированную решетку, переходя в новую полиморфную модификацию (δ-Fe), которая сохраняется вплоть до температуры плавления (рис. 6.10). При сильном сжатии α-железо переходит в гексагональную ε-модификацию, плотность которой в 1,15 раза превосходит плотность α-формы. При атмосферном давлении гексагональная модификация может быть достигнута путем легирования.

Кобальт представляет собой серовато-белый металл, ковкий и тягучий, хорошо полирующийся. По твердости он превосходит сталь и труднее поддается пластической обработке. При температуре ниже 427 °С устойчива гексагональная α-модификация, которая при нагревании переходит в кубическую с гранецентрированной решеткой (β-Со).

По внешнему виду и физическим свойствам никель напоминает кобальт. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке, хотя некоторые примеси способны стабилизировать метастабильную гексагональную структуру. В отличие от железа и кобальта никель хуже намагничивается и теряет ферромагнитные свойства при гораздо более низкой (358 °С) температуре.

По сравнению с железом, кобальтом и никелем платиновые металлы очень тугоплавки — их удается расплавить лишь в водородно-кислородном пламени. Платиноиды пятого и шестого периодов различаются по плотности, поэтому их иногда называют легкими (Ru, Rh, Pd) и тяжелыми (Os, Ir, Pt) платиновыми металлами. Металлы 8-й и 9-й групп представляют собой твердые хрупкие серовато-белые вещества с высокой плотностью; наибольшей твердостью обладает осмий. В противоположность им платина и палладий довольно мягкие.

Таблица 6.5

Свойства простых веществ семейства железа

Свойство	Fe	Co	Ni
Температура плавления, °С	1 535	1 495	1 455
Температура кипения, °С	2 750	2 870	2 730
Температура Кюри, °С	769	1 121	358
Энтальпия плавления, кДж/моль	14,9	15,2	17,6
Энтальпия испарения, кДж/моль	351,0	382,4	371,8
Энтальпия атомизации, кДж/моль	416,3	424,7	429,7
Плотность*, г/см^3	7,87	8,90	8,90
Электрическое сопротивление*, мкОм · см	9,71	6,24	5,00
Модуль Юнга, ГПа	152,3**	211,0	199,5
Стандартный электродный потенциал***, В:			
$E^\circ(M^{2+}/M^0)$	−0,44	−0,28	−0,26
$E^\circ(M^{3+}/M^0)$	−0,04	+0,46	—
Кристаллическая решетка	Объемно-центрированная кубическая	Гексагональная	Гранецентрированная кубическая

* При температуре 20 °С.

** Для стали модуль Юнга 208 ГПа.

*** При pH 0.

Таблица 6.6

Свойства легких платиновых металлов

Свойство	Ru	Rh	Pd
Температура плавления, °C	2 310	1 960	1 552
Температура кипения, °C	3 900	3 730	3 140
Энтальпия плавления, кДж/моль	23,7	21,6	17,2
Энтальпия испарения, кДж/моль	567,8	495,4	393,3
Энтальпия атомизации, кДж/моль	642,7	556,9	378,2
Плотность*, г/см^3	12,37	12,41	12,02
Электрическое сопротивление*, мкОм · см	7,6	4,5	10,8
Модуль Юнга, ГПа	432	379	121
Стандартный электродный потенциал**, В:			
$E°(M^{3+}/M^0)$	+0,25	+0,76	—
$E°(M^{2+}/M^0)$	—	—	+0,92
Кристаллическая решетка	Гексагональная	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая

* При температуре 20 °C.
** При pH 0.

Таблица 6.7

Свойства тяжелых платиновых металлов

Свойство	Os	Ir	Pt
Температура плавления, °C	3 050	2 410	1 769
Температура кипения, °C	5 000*	4 130	3 800
Энтальпия плавления, кДж/моль	29,3	26,4	19,7
Энтальпия испарения, кДж/моль	627,6	536,6	510,5
Энтальпия атомизации, кДж/моль	791,0	665,3	565,3
Плотность**, г/см^3	22,59	22,56	21,45
Электрическое сопротивление**, мкОм · см	8,12	5,30	10,6
Модуль Юнга, ГПа	559	528	170
Стандартный электродный потенциал***, В:			
$E°(M^{2+}/M^0)$	+0,85	—	+1,19
$E°(M^{3+}/M^0)$	—	+1,16	—
Кристаллическая решетка	Гексагональная	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая

* Значение, полученное экстраполяцией.
** При температуре 20 °C.
*** При pH 0.

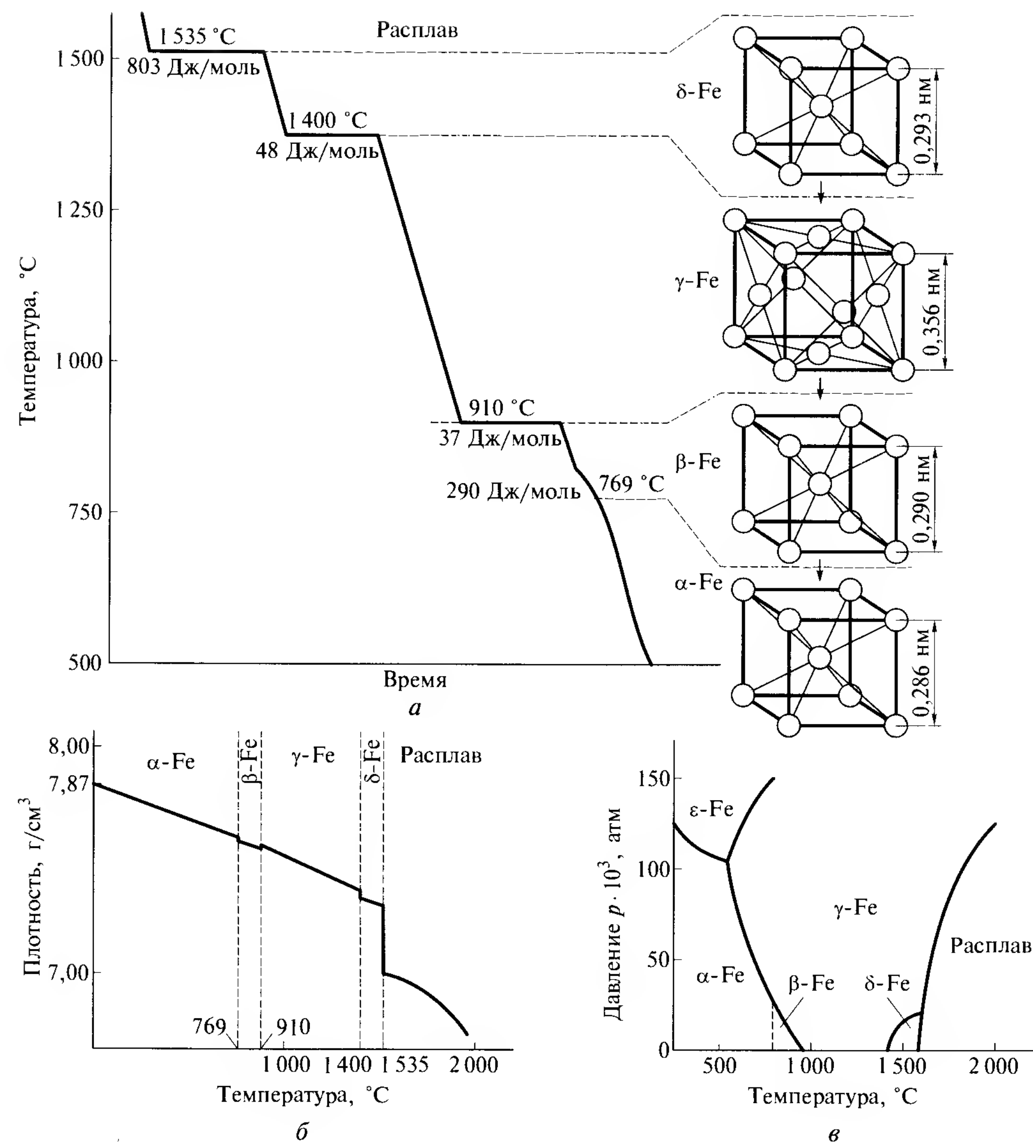


Рис. 6.10. Физические свойства железа:

а — кривая охлаждения железа (указаны температуры и теплоты полиморфных переходов); *б* — изменение плотности железа при нагревании; *в* — фазовая диаграмма железа

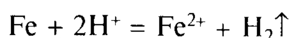
Они легко куются и подобно серебру и золоту вытягиваются в проволоку диаметром до 0,001 мм.

По цвету платина отдаленно напоминает серебро, недаром название элемента в переводе с испанского означает «серебришко». Она имеет одинаковый со стеклом коэффициент термического расширения и поэтому может быть напрямую впаяна в стеклянные изделия. Через раскаленную платину и палладий водород быстро диффундирует. Оба металла способны поглощать значи-

тельное количество водорода и некоторых других газов*, особенно при комнатной температуре. Так, один объем губчатого палладия удерживаст до 900 объемов водорода, при этом параметр кристаллической решетки возрастает более чем на 5%. Поглощенный водород находится в металле в атомарном виде**, что обусловливает его высокую химическую активность: при внесении палладия, насыщенного водородом, в раствор сульфата меди(II) происходит выделение красного порошка меди; хлор и иод восстанавливаются до галогеноводородов. На этом основано использование палладия и платины в качестве катализаторов. Нагретая спираль из тонкой платиновой проволоки долго остается в раскаленном состоянии при внесении ее в заполненный воздухом сосуд, содержащий пары́ спирта или аммиак. Наибольшей каталитической активностью обладает мелкодисперсный мсталл, например губчатая платина, получаемая прокаливанием хлороплатината аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$, и платиновая чернь, образующаяся при внесении цинка в платинохлористоводородную кислоту. Чернь вызывает воспламенение водорода и взрыв гремучего газа.

6.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Семейство железа. Железо, кобальт и никель по химическим свойствам резко отличаются от платиновых металлов. В ряду напряжений они расположены левее водорода, причем, как следует из значений стандартных электродных потенциалов (см. табл. 6.2), их химическая активность убывает при движении по периоду слева направо. Термодинамические и кинетические факторы в данном случае действуют согласованно, что обусловливает высокую реакционную способность железа не только по сравнению с платиновыми металлами, но и в сопоставлении с кобальтом и никелем. При комнатной температуре в компактном виде железо не взаимодействует ни с кислородом, ни с водой, однако во влажном воздухе медленно ржавеет, покрываясь коричневой коркой гидратированного оксида $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ — ржавчины. Реакция с перегретым водяным паром приводит к образованию железной окалины Fe_3O_4 (см. т. 2, с. 11), которая при более высокой температуре восстанавливается водородом до оксида FeO. Этим способом раньше получали водород, используя в качестве сырья железный лом. Железо легко растворяется в разбавленных кислотах: соляной, серной, бромоводородной и иодоводородной:



$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2\uparrow$$

Очень разбавленную (2—3%) азотную кислоту железо медленно восстанавливает до нитрата аммония (см. т. 2, с. 199). Восстановительная атмосфера,

---

* Жидкий палладий подобно серебру хорошо растворяет кислород.

** Местонахождение атомов водорода в кристаллической решетке металла до конца не ясно. Высказываются предположения о том, что при этом образуются гидриды переменного состава; возможно, атомы водорода в форме катионов находятся в междоузлиях кристаллической решетки. Более устойчивы гидридные комплексы, например $K_2[\overset{+2}{Pd}H_4]$, $Li_2[\overset{0}{Pd}H_2]$, получаемые из гидридов щелочного металла, водорода и палладия; см.: *Olofsson-Martensson M., Haussermann U., Tomkinson J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 6960.

обеспечиваемая выделением водорода или образованием ионов аммония, стабилизирует железо в степени окисления +2. В то же время в растворах азотной и серной кислот средних концентраций железо окисляется до солей железа(III) (см. т. 2, с. 199):



$$2Fe + 6H_2SO_4(70\,\%) \xrightarrow{t} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Для протекания этих реакций требуется нагревание.

Холодные концентрированные растворы кислот-окислителей: серной и азотной, а также хромовая смесь пассивируют металл.

Пассивное состояние металлов и сплавов

Пассивация металла связана с изменением состояния его поверхности под действием некоторых реагентов. Такие изменения предполагают образование на поверхности металла адсорбционных слоев кислорода или тонкой электропроводящей пленки низшего оксида, что приводит к существенному отклонению потенциалов электрохимических реакций от равновесных значений (это явление в электрохимии называют поляризацией). В процессе пассивации электродный потенциал металла существенно возрастает, например в случае железа от –0,47 до +1,0 В.

Взаимодействие металла с кислотой-окислителем можно рассматривать как пример электрохимической коррозии, в результате которой на аноде происходит окисление металла ($Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$), а на катоде — восстановление ионов водорода, анионов кислоты или молекул воды. Пассивация поверхности создает препятствия для перехода ионов железа в раствор, что вызывает рост потенциала и, следовательно, замедление процесса. Наглядно это показано на рис. 6.11, представляющем график зависимости потенциала (например, $E°(Fe^{2+}/Fe^0)$) от плотности тока, возникающего между электродами при коррозии железа. Область *1* соответствует активному растворению металла. При введении пассивирующего агента ход кривой меняется (область *2*). Полной пассивации поверхности металла соответствует вертикальная часть кривой (область *3*). Если поверхность вновь активировать, кривая приобретает первоначальный наклон (область *4*).

Металл, находящийся в пассивном состоянии, теряет некоторые свои свойства. Так, пассивированное железо не вытесняет медь из растворов ее солей, не взаимодействует с разбавленными растворами кислот. Чтобы вновь сделать ме-

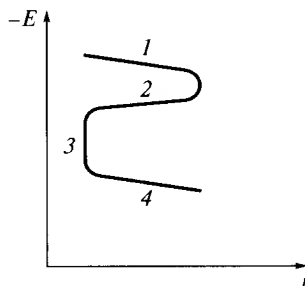


Рис. 6.11. Потенциостатическая анодная поляризационная кривая:

1 — область активного растворения металла; *2* — активно-пассивное состояние металла; *3* — пассивное состояние металла; *4* — нарушение пассивного состояния металла

талл активным, его надо обработать восстановителями, например привести в соприкосновение с цинком, погрузить в раствор сульфита либо механически очистить поверхность напильником. Ионы, образующие с железом растворимые в воде комплексные соединения, например хлорид-ионы, вызывают усиление коррозии. Именно по этой причине стальные изделия гораздо быстрее ржавеют в морской воде или на морском берегу.

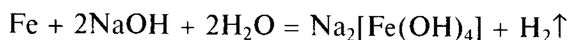
Для защиты изделий от атмосферной коррозии используют ингибиторы: нитрит и бензоат натрия, карбонат циклогексиламина, хромат гексаметилендиамина. Их наносят, погружая детали в раствор, добавляют в масла и смазки, пропитывают ими упаковочную бумагу.

Алюминий, хром и никель пассивируются легче, чем железо, поэтому их вводят в стали для повышения коррозионной стойкости. Никель легко переходит в пассивное состояние при обработке его поверхности лимонной, уксусной, борной, фосфорной кислотами, алюминий — при погружении в концентрированную азотную кислоту или хромовую смесь, хром — в разбавленной азотной кислоте*.

---

* *Малахов А. И., Тютина К. М., Цупак Т. Е.* Коррозия и основы гальваностегии. — М.: Химия, 1987; *Schwabe K.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1966. — V. 5. — P. 185.

Железо устойчиво к действию даже расплавленных щелочей, однако при кипячении порошка металла с концентрированным раствором щелочи в инертной атмосфере образуются синие растворы, из которых кристаллизуются тетрагидроксоферраты(II):



$$Fe + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Fe(OH)_4] + H_2\uparrow$$

При нагревании железо активно взаимодействует со многими неметаллами. В кислороде оно сгорает с образованием железной окалины* Fe_3O_4, с хлором дает хлорид $FeCl_3$, с серой — сульфид FeS. Взаимодействие железа с бромом для получения трибромида $FeBr_3$ проводят при температуре 200 °C; повышение температуры вызывает частичную термическую диссоциацию продукта до бромида железа(II). Иодид железа(III) прямым синтезом получить не удается, реакция приводит к образованию FeI_2, а при избытке иода — смешанного иодида железа(II, III) Fe_3I_8. При внесении в атмосферу фтора куска железа его поверхность покрывается пленкой фторида FeF_3, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Порошок железа во фторе сгорает.

С углеродом железо образует карбид Fe_3C — цементит. Он представляет собой серые тугоплавкие кристаллы (температура плавления 1 770 °C), по твердости превосходящие корунд, но очень хрупкие. Подобно α-железу цементит ферромагнитен, однако магнитные свойства выражены слабее и исчезают при температуре 217 °C. Карбид железа построен из сильно искаженных тригональных призм, образованных атомами железа и соединенных друг с другом (рис. 6.12, *а*, *б*). Внутри каждой призмы находится атом углерода. Структура

---

* Железная окалина также образуется при ковке раскаленного железа молотом.

цементита предполагает образование растворов замещения путем замены атомов углерода на азот или кислород и атомов железа на марганец, хром и другие металлы. Цементит инертен к воде и раствору уксусной кислоты, на этом основан метод выделения его из чугуна путем анодного растворения железа или растворения его в уксусной кислоте. Концентрированная соляная кислота разлагает цементит с выделением водорода и смеси углеводородов. При низких температурах (< 600 °С) цементит термодинамически неустойчив по отношению к распаду на простые вещества, но кинетически этот процесс крайне затруднен. Другие карбиды железа, например Fe_2C, устойчивый при температуре ниже 500 °С, подробно не изучены.

Система железа—кремний необычайно важна в металлургии, так как кремнезем содержится в виде примеси к железным рудам. Диаграмма состояния этой системы еще сложнее, чем рассмотренная диаграмма железо—углерод. При добавлении кремния в железо температура плавления понижается вплоть до эвтектики (1 195 °С), образованной железом и силицидом FeSi, плавящимся при 1 410 °С. Известны также силициды Fe_2Si и $FeSi_2$.

Азот напрямую с железом не реагирует. Азотирование стали проводят длительным действием аммиака на нагретый до 500 °С металл. При азотировании азот образует на поверхности стали слой нитридов, чем существенно повышает ее твердость и устойчивость к коррозии. Некоторые из нитридов представляют собой соединения включе-

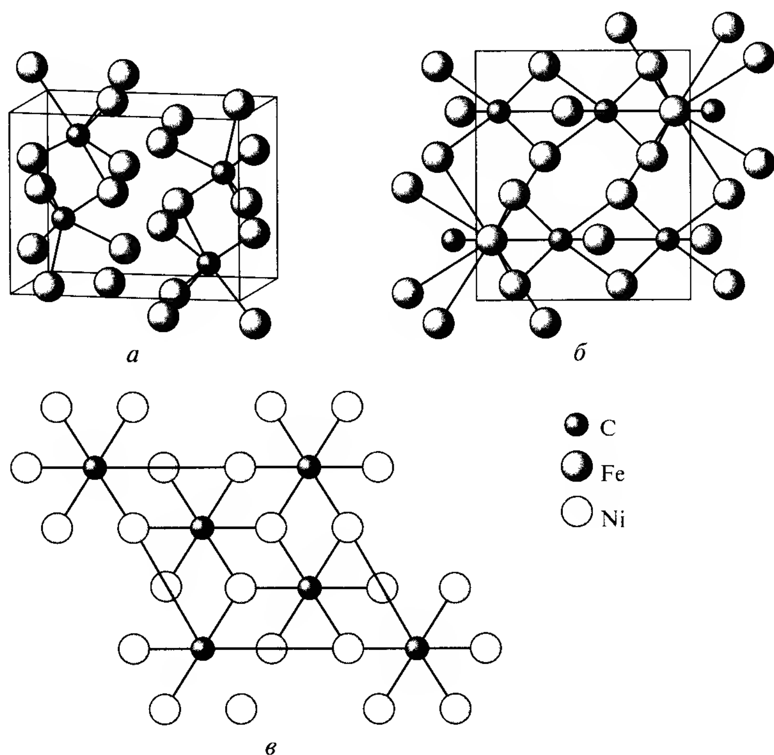


Рис. 6.12. Структура карбидов железа и никеля M_3C:

а, б — цементит Fe_3C (общий вид (*а*) и проекция кристаллической решетки (*б*)); *в* — Ni_3C (проекция кристаллической решетки)

ния атомов азота в кристаллическую решетку металла ($FeN_{0,056}$, $FeN_{0,076}$), другие (Fe_4N, Fe_3N, Fe_2N) являются самостоятельными фазами. Нитрид Fe_4N имеет стехиометрический состав, обладает ферромагнетизмом. Он существует в виде двух модификаций: одна имеет структуру γ-Fe, где в центре кристаллической решетки расположен атом азота, другая — гексагональную структуру ε-Fe, в чистом виде устойчивую лишь при высоких давлениях. С фосфором железо образует фосфиды FeP, Fe_2P, FeP_2, FeP_4. Они обусловливают хладоломкость стали. Известны бориды Fe_2B, FeB, а также FeB_{49}, представляющий собой фазу внедрения в β-ромбоэдрический бор*.

В отличие от железа кобальт и никель не подвержены коррозии даже при хранении на влажном воздухе. Однако мелкодисперсный порошок кобальта, полученный разложением оксалата, пирофорен — он самораскаляется на воздухе. При нагревании на воздухе стружка металлов сначала медленно окисляется, а при температуре примерно 1 000 °С сгорает, образуя оксиды NiO и Co_3O_4. При высокой температуре оба металла легко соединяются с серой, превращаясь в сульфиды CoS, NiS, реагируют с кремнием, фосфором, углеродом.

Известны два карбида кобальта. Вещество состава Co_2C получают взаимодействием кобальта с CO при температуре 200 °С. Оно представляет собой серый порошок, напоминающий металл. Это вещество невозможно получить прямым синтезом, так как оно не выдерживает нагревания выше 225 °С. Из твердого раствора углерода в кобальте при охлаждении выделяется карбид кобальта Co_3C, сходный с цементитом, но в отличие от последнего неустойчивый при низкой температуре и разлагающийся при охлаждении ниже 500 °С. Карбид Ni_3C (рис. 6.12, *в*), несмотря на формальное сходство с цементитом, является гораздо более реакционноспособным: он реагирует с разбавленными кислотами, разлагается при нагревании до 400 °С. Его получают аналогично Co_2C. Описаны силициды состава CoSi, $CoSi_2$, Ni_2Si, NiSi, $Ni_{31}Si_{12}$.

Нитриды этих металлов (Co_2N, Ni_3N) получают аналогично нитридам железа путем взаимодействия простых веществ с аммиаком. Они взаимодействуют с растворами кислот и щелочей. Нитрид CoN со структурой типа NaCl представляет собой черный пирофорный порошок, разлагающийся не только растворами кислот и щелочей, но и водой с выделением аммиака. Проще всего его синтезировать разложением амида кобальта $Co(NH_2)_3$.

Описаны три фосфида кобальта (CoP_3, CoP, Co_2P) и восемь фосфидов никеля (Ni_3P, Ni_5P_2, $Ni_{12}P_5$, Ni_2P, Ni_5P_4, NiP, NiP_2, NiP_3). Все они образуются из простых веществ, не разлагаются водой и разбавленными кислотами.

В кислотах кобальт и никель растворимы значительно труднее железа — реакция обоих металлов с соляной и разбавленной серной кислотами протекает очень медленно и приводит к образованию солей двухзарядных катионов. Проще всего их перевести в растворимое состояние разбавленной азотной кислотой:



$$3Ni + 8HNO_3(30\%) = 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

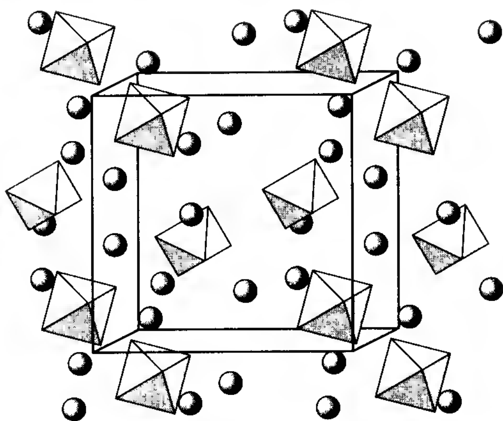
или горячей концентрированной серной кислотой. Концентрированная азотная кислота пассивирует оба металла. Щелочи с кобальтом и никелем не реагируют.

Железо, кобальт и никель способны поглощать водород, хотя не в таких больших количествах, как палладий и платина (см. далее). Простые гидриды железа FeH и

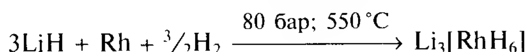
---

* *Callmer B., Lundstroem T.* // J. Solid State Chem. — 1976. — V. 17. — P. 165.

Рис. 6.13. Строение комплексного гидрида $Li_3[RhH_6]$



никеля Ni_2H стехиометрического состава получены сравнительно недавно*[1], а гидриды FeH_2 и FeH_3 зафиксированы лишь в аргоновой матрице*[2]. Известен комплексный гидрид $Mg[FeH_6]$, образующийся при нагревании смеси порошков магния и железа под высоким давлением водорода или при взаимодействии реактива Гриньяра с галогенидами железа*[3]. Ион $[FeH_6]^{2-}$ представляет собой правильный октаэдр; его устойчивость объясняется наличием 18-электронной оболочки*[4]. Комплексный гидрид рутения, имеющий сходное строение, описан в т. 2 (см. с. 15, рис. 1.4). Получены комплексные гидриды и других платиновых металлов, например $Li_3[RhH_6]$:



$$3LiH + Rh + {}^3\!/_2H_2 \xrightarrow{80\text{ бар; }550\,^\circ C} Li_3[RhH_6]$$

Структура этого вещества (рис. 6.13) построена из октаэдров $[RhH_6]^{3-}$ и ионов лития*[5].

Семейство платиноидов. Общеизвестно, что платиновые металлы обладают низкой химической активностью, однако их инертность часто преувеличивают.

Рутений и осмий наиболее устойчивы к действию кислот — на слитки этих металлов не действует даже царская водка. Однако в сплаве с платиной рутений медленно растворяется в царской водке, превращаясь в рутениевохлористоводородную кислоту $H_2[RuCl_6]$. В отличие от других платиновых металлов осмий легко реагирует с кислородом, превращаясь в летучий оксид OsO_4. Активность платиновых металлов существенно возрастает при измельчении: тонко измельченный порошок осмия при слабом нагревании в кислороде даже раскаляется вследствие окисления, он взаимодействует также с крепкой азотной и серной кислотами, расплавленным пиросульфатом калия. Во всех случаях продуктом реакции является тетраоксид. Рутений окисляется в струе кислорода до диоксида. Лучшим способом перевода рутения и осмия в растворимое состояние служит окислительное сплавление с щелочами, приводящее к образованию рутенатов(VI) Na_2RuO_4 и осматов(VII) Na_5OsO_6. Взаимодействие

---

*[1] *Ходырев Ю. П., Баранова Р. В., Имамов Р. М., Семилетов С. А.* // Кристаллография. — 1978. — Т. 23. — С. 724; *Antonov V. E., Cornell K., Fedotov V. K.* // J. Alloys Comp. — 1998. — V. 264. — P. 214.

*[2] *Vhertihin G. V., Andrews L.* // J. Phys. Chem. — 1995. — V. 99. — P. 12131.

*[3] *Linn D. E., Gibbins S. G.* // Inorg. Chem. — 1997. — V. 36. — P. 3461.

*[4] *Didishein J. J., Zolliker P., Yvon K. et al.* // Inorg. Chem. — 1984. — V. 23. — P. 1953.

*[5] *Bronger W., Gehlen M., Auffermann G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1994. — Bd. 620. — S. 1983.

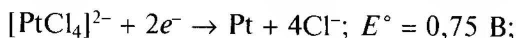
рутения с фтором заканчивается образованием гексафторида RuF_6, а фторирование осмия при повышенном давлении приводит к фториду OsF_7. При хлорировании рутения образуется $RuCl_3$, а осмий дает смесь три- и тетрахлорида. Нагреванием порошка осмия с бромом в запаянной трубке получают тетрабромид.

Родий и иридий в виде слитков нерастворимы в царской водке, однако при очень тонком измельчении или в составе сплава с платиной они в малых количествах реагируют с ней, образуя хлоридные комплексы. Родий переводят в раствор длительным кипячением с концентрированной серной кислотой. Оба металла взаимодействуют с горячим раствором хлората натрия в концентрированной соляной кислоте в запаянной ампуле при температуре 125—150 °С. При окислительном сплавлении с щелочами родий и иридий образуют родаты и иридаты, которые при выщелачивании плава водой гидролизуются до оксидов. В отличие от иридия родий сравнительно легко растворим в расплавленном пиросульфате натрия с образованием сульфатных комплексов. Фторирование иридия и родия приводит к пентафторидам, а взаимодействие с хлором — к трихлоридам. При прокаливании на воздухе они медленно окисляются. Например, для превращения 200 мг родия в оксид нагреванием порошка металла в пламени горелки Бунзена требуется 3 сут. Все платиновые металлы могут быть переведены в раствор электрохимически.

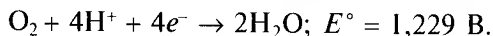
Платина и особенно палладий наименее устойчивы к действию кислот. Палладий — единственный среди платиновых металлов, растворяющийся в концентрированной азотной кислоте. Однако если металл взят в компактном виде, взаимодействие протекает медленно, его можно ускорить введением дополнительного окислителя, например кислорода или диоксида азота. Действует на палладий и соляная кислота в присутствии кислорода или хлора, особенно легко с ней реагирует палладиевая чернь.

Порошок платины устойчив к действию азотной кислоты, но переходит в раствор при кипячении с царской водкой. Однако платиновая проволока вступает в эту реакцию с трудом, поэтому большое количество платины удобно растворять путем нагревания ее в запаянной трубке со смесью хлората натрия и соляной кислоты.

Исходя из стандартных электродных потенциалов следует ожидать взаимодействия металла даже с раствором соляной кислоты на воздухе:



$$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Cl^-;\ E^\circ = 0{,}75\ В;$$



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O;\ E^\circ = 1{,}229\ В.$$

Реально этот процесс происходит с очень низкой, едва заметной скоростью и не может быть использован в препаративных целях.

Взаимодействие палладия и платины с кислородом протекает в незначительной степени и обратимо. При температуре красного каления палладий покрывается на воздухе фиолетовой пленкой оксида, который при более сильном нагревании разлагается. Нагревание платины до температуры белого каления приводит к незначительной потере металла, вызванной, по-видимому, образованием летучего оксида. При этом поверхность платины не утрачивает металлического блеска. Было показано, что чистый оксид платины(II) образуется лишь при окислении платиновой черни кислородом при температуре

Таблица 6.8

Препаративные способы перевода платиновых металлов в растворимое состояние

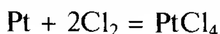
Металл	Способ	Уравнение реакции
Ru	Щелочное окислительное сплавление	$2Ru + 6NaNO_3 + 4NaOH \xrightarrow{400\,^\circ C} 2Na_2RuO_4 + 6NaNO_2 + 2H_2O$
Os	Щелочное окислительное сплавление	$2Os + 7NaNO_3 + 10NaOH \xrightarrow{400\,^\circ C} 2Na_5OsO_6 + 7NaNO_2 + 5H_2O$
	Окисление кислородом	$Os + 2O_2 = OsO_4\uparrow$
Rh	Хлорирование	$2Rh + 3Cl_2 \xrightarrow{400\,^\circ C} 2RhCl_3$ $RhCl_3 + 3NaCl = Na_3[RhCl_6]$
Ir	Щелочное окислительное сплавление	$Ir + 2BaO_2 \xrightarrow{800\,^\circ C} BaIrO_3 + BaO$ $BaIrO_3 + 8HCl \overset{t}{=} H_2[IrCl_6] + BaCl_2 + 3H_2O$
	Нагревание в ампуле с хлоратом и соляной кислотой	$3Ir + 2NaClO_3 + 16HCl \xrightarrow{150\,^\circ C} 2H_2[IrCl_6] + Na_2IrCl_6 + 6H_2O$
Pd	Взаимодействие с азотной кислотой	$Pd + 4HNO_3(\text{конц.}) = Pd(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$
	Взаимодействие с царской водкой	$3Pd + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PdCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$
Pt	Взаимодействие с царской водкой	$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$

430 °C и повышенном давлении. Нагревание платины с углем, фосфором и кремнием не приводит к образованию новых фаз, но делает металл хрупким. При нагревании до 700 °C платиновая чернь реагирует с тяжелыми щелочными металлами, образуя платиниды. Вещество Cs_2Pt красного цвета, Cs_xPt ($x \sim 0{,}5$) — серого. Платинид Cs_xPt имеет слоистую структуру, в которой слои из атомов Pt чередуются со слоями из атомов Cs*.

Прямое фторирование палладия при повышенном давлении приводит к образованию тетрафторида, платина при взаимодействии со фтором образует смесь пента- и гексафторидов. Реакция между палладием и хлором протекает

* *Karpov A., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2006. — Bd. 632. — S. 84.

лишь при температуре красного каления и приводит к дихлориду. Платина вступает в реакцию уже при температуре 250 °С:



$$Pt + 2Cl_2 = PtCl_4$$

При сплавлении рутения, платины и палладия с окислительными щелочными агентами (Na_2O_2, $SrCO_3 + O_2$; 500—800 °С) образуются рутенаты, платинаты и палладаты, например $NaRu_2O_4$, K_2PtO_2, Sr_4PtO_6, которые при выщелачивании нацело гидролизуются до гидратированных оксидов.

Известно, что платиновая посуда сильно разрушается при сплавлении с оксидами, пероксидами, гидроксидами, нитратами, пиросульфатами активных металлов, а также с серой, селеном, мышьяком и реагентами, выделяющими хлор. Не следует плавить в платиновых тиглях также сурьму и свинец, так как платина образует с ними легкоплавкие сплавы.

Таким образом, при переводе платиновых металлов в раствор для платины и палладия целесообразно проводить взаимодействие с царской водкой, для родия — хлорирование с последующим сплавлением с NaCl, для иридия — окисление хлоратом в солянокислой среде при нагревании в запаянной ампуле, для рутения и осмия — щелочное плавление (табл. 6.8). В принципе, окисление в щелочном расплаве является универсальным методом для платиновых металлов, но образование в плаве большого количества солей делает этот метод непригодным для растворения большого количества металла. Помимо того, следует учитывать загрязнение плава материалом тигля, который неизбежно корродирует в сильноокислительной среде.

6.5. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 8—10-Й ГРУПП

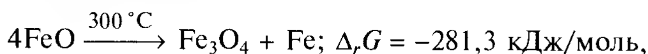
Оксиды семейства железа. Железо и кобальт образуют оксиды лишь в степенях окисления +2, +3 (табл. 6.9); для никеля недавно получен оксид NiO_2.

Оксиды MO (M = Fe, Co, Ni). Монооксиды железа, кобальта и никеля представляют собой кристаллические порошки со структурой NaCl, характеризующиеся заметным отклонением от стехиометрического состава и обладающие свойствами полупроводников. Оксид железа(II) (минерал вюстит), например, имеет состав $Fe_{1-x}O$, $x = 0{,}05—0{,}16$, т. е. дефицитен по железу — некоторые позиции в катионной подрешетке оказываются вакантными или занятыми другими катионами*. Оксид железа(II) получают нагреванием простого вещества при низком давлении кислорода или разложением оксалата железа(II):



$$FeC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow{190\,°C} FeO + CO + CO_2 + H_2O$$

Полученное по этой реакции вещество пирофорно, при высыпании на лист тонкой бумаги воспламеняет его, сгорая с образованием железной окалины. При низкой температуре оксид железа(II) термодинамически неустойчив по отношению к диспропорционированию:



$$4FeO \xrightarrow{300\,°C} Fe_3O_4 + Fe; \ \Delta_r G = -281{,}3 \text{ кДж/моль},$$

* Фазу, близкую к стехиометрической (x = 0,02), удалось получить нагреванием $Fe_{0,95}O$ и железа при температуре 1 200 °С и давлении 7 ГПа, ее плотность на 0,4 % ниже плотности исходного вещества. Образование вакансий описывается уравнением $3Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + V_{Fe}$.

Таблица 6.9

Физические свойства оксидов железа, кобальта, никеля

Оксид	Окраска	Энтальпия образования, кДж/моль	Тип проводимости	Кристаллическая решетка	Длина связи М—О, нм
FeO	Черная	–265	Полупроводник	Типа NaCl	0,215
CoO	Оливково-зеленая	–239	То же	Типа NaCl*	0,215
NiO	Серо-зеленая	–240	»	Типа NaCl	0,210
Fe_3O_4	Черная	–1 117	Проводник	Обращенная шпинель	0,189/0,206**
Co_3O_4	»	–887	»	Нормальная шпинель	0,193/0,192**
Fe_2O_3	Красная (α-Fe_2O_3)	–822	Полупроводник	Корунд (α-Fe_2O_3)	0,197
NiO_2	Черная	—	Нет свед.	См. рис. 6.15	0,192

* Известны также высокотемпературные модификации со структурой вюрцита и сфалерита.

** В числителе указана длина связи для тетраэдрической конфигурации, в знаменателе — для октаэдрической.

но при быстром охлаждении может сохраняться достаточно долго. При температуре выше 1 000 °С все другие оксиды железа восстанавливаются до FeO, выделяя кислород. Синтетический вюстит используют в качестве катализатора газификации угля, крекинга ароматических углеводородов.

Оксид кобальта(II) также неустойчив к окислению, о чем свидетельствует изменение его цвета при хранении на воздухе — из оливково-зеленого он становится черно-коричневым, превращаясь в Co_3O_4. С высокой скоростью этот процесс происходит при нагревании на воздухе до 600 °С. Оксид CoO получают взаимодействием порошка кобальта с перегретым водяным паром, термическим разложением гидроксида или карбоната в инертной атмосфере.

Оксид никеля(II) устойчив к окислению на воздухе даже при нагревании, поэтому его синтез термическим разложением карбоната, нитрата, гидроксида не вызывает трудностей.

Для монооксидов 3*d*-металлов 8—10-й групп характерны осно́вные свойства. Они взаимодействуют с кислотами с образованием солей, хотя в случае образцов оксидов, подвергнутых высокотемпературной обработке, эти реакции оказываются кинетически затрудненными. Взаимодействием оксида кобальта с оксидом алюминия получают алюминат кобальта $CoAl_2O_4$ — тенарову синь, а нагреванием смеси карбонатов кобальта и цинка до 1 200 °С — ринманову зелень nZnO · mCoO, представляющую собой твердый раствор двух оксидов. Препараты с низким содержанием кобальта имеют зеленый цвет и кристаллическую структуру вюрцита, а с низким содержанием цинка — розовый цвет и структуру NaCl. Если синтез проводят при более низкой температуре, образуется шпинель $ZnCo_2O_4$, имеющая темно-зеленую окраску.

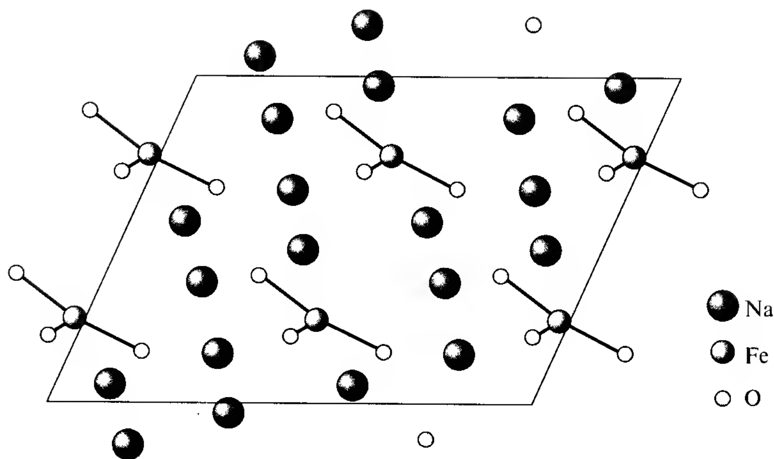


Рис. 6.14. Проекция кристаллической структуры Na_4FeO_3

Слабые кислотные свойства монооксиды проявляют лишь при сплавлении с оксидами активных металлов, образуя соединения Na_4FeO_3, $K_2Cs_4Fe_2O_5$, Na_2NiO_2, Na_4CoO_3. В структуре феррита(II) натрия присутствуют изолированные треугольные частицы FeO_3^{4-} (длина связи Fe—O 0,186—0,189 нм меньше, чем в FeO) и ионы натрия (рис. 6.14)*.

В ряду железо — кобальт — никель возрастает устойчивость монооксидов к окислению, что указывает на стабилизацию степени окисления +2.

Известно, что продукт, образующийся при разложении нитрата или карбоната никеля, на воздухе при более высокой температуре приобретает черный цвет. Он растворяется в соляной кислоте с выделением хлора, что свидетельствует об окислении части атомов никеля до состояния +3. Предполагается, что образующиеся при этом фазы NiO_{1+x} (из них структурно охарактеризована лишь одна: $x = 0{,}067$) построены на основе структуры NaCl, но содержат избыточный кислород.

Оксиды M_3O_4 (M = Fe, Co). Оксиды состава M_3O_4 известны для железа и кобальта. Они имеют структуру шпинели, т.е. содержат ионы металлов в двух степенях окисления: +2 и +3, поэтому могут рассматриваться как смешанные оксиды. Магнетит представляет собой обращенную шпинель, т.е. все ионы Fe^{2+} и половина ионов Fe^{3+} расположены в октаэдрических пустотах анионной подрешетки, а оставшаяся половина ионов Fe^{3+} — в тетраэдрических пустотах: $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Большинство шпинелей обладают низкой проводимостью, однако магнетит по электропроводности приближается к металлам, что объясняется быстрым обменным взаимодействием между позициями, занятыми ионами Fe^{2+} и Fe^{3+}. На этом основано использование его как материала для электродов. Магнетит образуется при сгорании порошка железа на воздухе, окислении солей железа(II) расплавленной селитрой, прокаливании (> 1 400 °С) гематита, восстановлении гематита водородом, насыщенным парами воды (400 °С). Магнетит ферромагнитен с точкой Кюри при 630 °С. В виде

---

* *Rieck H., Hoppe R.* // Naturwiss. — 1974. — Bd. 61. — S. 126; *Zentgraf H., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1980. — Bd. 462. — S. 71; *Burow W., Bizx J., Bernhardt F., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1993. — Bd. 619. — S. 923.

тонкого порошка он взаимодействует с растворами кислот, образуя соли железа(II) и (III):



$$Fe_3O_4 + 8HCl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

Кристаллы магнетита, имеющие форму октаэдров с длиной ребра до 5 мм, выращивают при помощи транспортной реакции, основанной на обработке порошка Fe_3O_4 хлороводородом. Пары хлоридов железа уносятся потоком газа в холодную зону реактора, где гидролизуются водяным паром, образуя черные с металлическим блеском кристаллы. Магнетит, предварительно прокаленный при 1 200 °С, становится химически инертным, утрачивая способность реагировать с кислотами.

Шпинель Co_3O_4 в противоположность магнетиту является нормальной, т.е. ионы Co^{3+} расположены в октаэдрических позициях, а ионы Co^{2+} — в тетраэдрических: $Co^{2+}[Co_2^{3+}]O_4$. Оксид Co_3O_4 образуется при прокаливании монооксида кобальта на воздухе при температуре 400—700 °С. При более высокой температуре реакция протекает в обратном направлении. Также оксид Co_3O_4 может быть получен полной дегидратацией гидроксида кобальта(III) или термическим разложением нитрата кобальта(II). Оксид Co_3O_4 химически инертен, не реагирует с водой и минеральными кислотами, которые разлагают его лишь при длительном кипячении. В отличие от магнетита реакция является окислительно-восстановительной, что свидетельствует о более сильной окислительной способности ионов Co^{3+} по сравнению с Fe^{3+}:



$$Co_3O_4 + 8HCl = 3CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

Оксид Fe_2O_3. Оксид железа(III) встречается в природе в виде минерала гематита со структурой корунда, представляющей собой плотнейшую гексагональную упаковку из ионов кислорода, в октаэдрических пустотах которой находятся ионы железа. Гематит образуется при дегидратации оксогидроксида железа(III), разложении железного купороса при температуре 700—800 °С.

Окисление магнетита кислородом приводит к образованию γ-модификации оксида железа(III)*, которая сохраняет характерную для магнетита структуру шпинели, но имеет дефицит атомов железа, в природе встречается в виде минерала маггемита, названного так по первым слогам слов «магнетит» и «гематит». Маггемит подобно магнетиту — ферромагнетик, чем отличается от антиферромагнитного гематита (α-Fe_2O_3). В природе он образуется при дегидратации лепидокрокита γ-FeOOH, а в лаборатории — при гидролизе и окислении растворов солей железа(II). Для его получения образовавшийся осадок надо высушить при слабом нагревании, так как выше 100 °С он постепенно переходит в гематит. При 400 °С это превращение протекает быстро. Тетрагональная β-модификация образуется при термолизе β-FeOOH. Не встречающийся в природе парамагнитный кубический δ-Fe_2O_3, построенный по типу биксбиита, преобладает в продуктах газофазного пиролиза $FeCl_3$, термолиза $Fe_2(SO_4)_3$. Чистую фазу получают разложением ацетилацетоната $Fe(acac)_3$ в кислороде при температуре 300 °С.

---

* Модификация γ-Fe_2O_3 изоструктурна γ-Al_2O_3; синтез из магнетита при температуре 500 °С в токе смеси He—O_2 и структура γ-Fe_2O_3 описаны в статье: *Shmakov A. N., Kryukova G. N., Tsybulya S. V.* // J. Appl. Crystallogr. — 1995. — V. 28. — P. 141. Различные модификации Fe_2O_3 представлены в работе: *Zboril R., Mashlan M., Petridis D.* // Chem. Mater. — 2002. — V. 14. — P. 969.

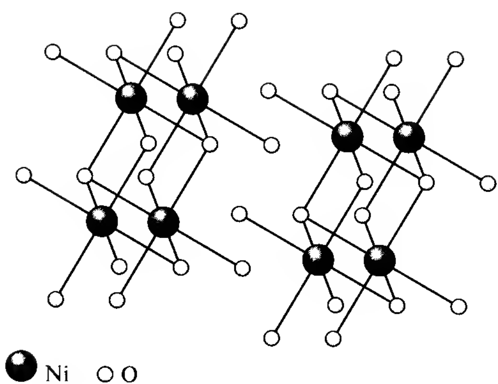
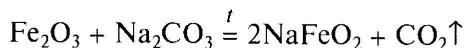


Рис. 6.15. Строение оксида NiO_2

Недавно синтезирована в чистом виде ферромагнитная ромбическая модификация ε-Fe_2O_3 — промежуточный продукт разложения высокодисперсного γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3 или окисления на воздухе (900—1 200 °С) сплава Pd—Al—Fe*.

Оксид железа(III), полученный при низкотемпературном обезвоживании гидроксида, растворим в кислотах с образованием растворов солей железа(III), при сплавлении реагирует с щелочами и карбонатами с образованием ферритов:



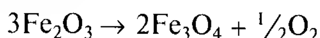
$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \overset{t}{=} 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow$$

Сильные восстановители (водород, углерод, монооксид углерода) последовательно восстанавливают его до магнетита, вюстита и, наконец, до простого вещества:



$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$$

Такие процессы происходят, например, в доменной печи. Термическое разложение гематита по уравнению



$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + {}^1\!/_2O_2$$

становится термодинамически возможным при температуре 1 460 °С. Плавление этого вещества при 1 565 °С сопровождается его постепенным переходом в магнетит.

Гематит служит важным сырьем для черной металлургии, используется в качестве пигмента, входит в состав термита (Fe_2O_3 + Al) и некоторых видов керамики. Синтетический маггемит применяют в качестве рабочего слоя магнитных лент в билетах городского транспорта.

Существование оксида кобальта(III) точно не установлено, хотя в пользу его образования свидетельствует способность Co_3O_4 поглощать кислород. По-видимому, формулу Co_2O_3 можно условно приписать бурому порошку, образующемуся при осторожном обезвоживании оксогидроксида кобальта(III) или при термическом разложении $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Содержание кислорода в полученном продукте всегда оказывается меньше стехиометрического, что свидетельствует о наличии в нем хотя бы небольшой части ионов Co^{2+}. Оксид никеля(III) как индивидуальное вещество неизвестен.

Для никеля описан высший оксид NiO_2, построенный из правильных октаэдров $[NiO_6]$, связанных общими ребрами в двойные цепи (рис. 6.15)**. Он образуется при электрохимическом окислении монооксида никеля. В литературе имеются также упоминания о фазе Ni_3O_4, состоящей из Ni^{2+} и Ni^{4+} и в отличие от оксидов железа и кобальта аналогичной стехиометрии не являющейся шпинелью. Она может быть получена аккуратной дегидратацией гидратированного оксида никеля(III).

---

* *Klem K., Mader W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2005. — Bd. 631. — S. 2383.

** *Diramo A., Kanno R., Kawamoto Y.* // Solid State Ionics. — 1995. — V. 78. — P. 123.

Оксиды платиновых металлов. За исключением тетраоксидов рутения и осмия все остальные оксиды платиновых металлов неустойчивы и не имеют большого практического значения (табл. 6.10).

Тетраоксиды рутения* и осмия представляют собой легкоплавкие летучие кристаллические вещества с сильным неприятным запахом, построенные из молекул MO_4, имеющих форму слегка искаженного тетраэдра. Тетраоксиды умеренно растворимы в воде (при температуре 20 °С в 100 г воды растворяется 2,03 г RuO_4 и 7,20 г OsO_4) и очень хорошо — в четыреххлористом углероде (250 г OsO_4 в 100 г CCl_4 при температуре 20 °С), сохраняя молекулярное строение. Оксид осмия в незначительной степени взаимодействует с водой, образуя слабый раствор пеносмиевой кислоты $H_2[OsO_4(OH)_2]$. Для обоих соединений характерны окислительные свойства, особенно ярко выраженные у высшего оксида рутения ($E°(RuO_4/Ru) = 1{,}04$ В; $E°(OsO_4/Os) = 0{,}85$ В). Так, оксид рутения реагирует даже с разбавленными растворами соляной кислоты с выделением хлора:

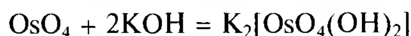


$$RuO_4 + 10HCl = H_2[RuCl_6] + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

В случае оксида осмия данная реакция протекает лишь с концентрированной соляной кислотой. При взаимодействии с щелочами тетраоксид рутения восстанавливается до рутенатов(VI), а тетраоксид осмия дает пеносматы:

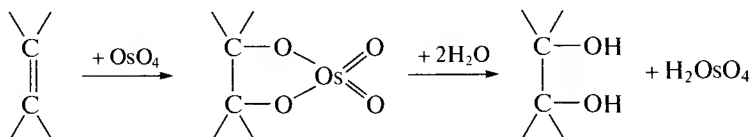


$$RuO_4 + 2KOH = K_2RuO_4 + {}^1\!/_2O_2 + H_2O$$



$$OsO_4 + 2KOH = K_2[OsO_4(OH)_2]$$

В среде эфира, бензола, циклогексана осмиевый ангидрид присоединяется по двойным связям C=C, образуя циклические эфиры осмиевой кислоты H_2OsO_4, которые гидролизуются до *цис*-диолов:



На этом основано применение оксида OsO_4 в органической химии в качестве окислителя. Тетраоксид рутения является настолько сильным окислителем, что со многими органическими веществами реагирует с взрывом. Поэтому на практике используют желтые растворы RuO_4 в воде или ацетоне. Их готовят окислением $RuO_2 \cdot 2H_2O$ периодатом натрия**.

Диоксид осмия на воздухе легко окисляется до осмиевого ангидрида, при взаимодействии с соляной кислотой дает $H_2[OsCl_6]$, а с концентрированными растворами и расплавами щелочей — осматы(IV), например $Ca[Os(OH)_6]$, $CaOsO_3$. Диоксид рутения в кислотах и щелочах нерастворим, рутенаты(IV), например Na_2RuO_3, Na_4RuO_4, получают сплавлением с щелочами и карбонатами. При сильном нагревании оба диоксида диспропорционируют на металл и тетраоксид.

---

* *Koda Y.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1986. — P. 1347.

** *Albarella L., Lasalvia M., Piccialli V., Sica D.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. — 1998. — P. 737.

Таблица 6.10

Свойства и методы получения некоторых оксидов платиновых металлов

Оксид	Окраска	Температура, °С		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
RuO_2	Темно-синяя	1 200*[1]	—	Типа рутила	$2RuCl_3 + 2O_2 \xrightarrow{1\,200\,°C} 2RuO_2 + 3Cl_2$
RuO_4	Золотисто-желтая	25	130*[2]	Молекулярная	$K_2RuO_4 + Cl_2 = RuO_4\uparrow + 2KCl$ $RuO_2 + 2NaIO_4 = RuO_4 + 2NaIO_3$
OsO_2	Желто-коричневая*[3]	> 600*[1]	—	Типа рутила	$OsO_4 + 2H_2 \xrightarrow{25\,°C} OsO_2 + 2H_2O$ $OsO_4 + 2NO \xrightarrow{600\,°C} OsO_2 + 2NO_2$
OsO_4*[4]	Бесцветная	40	130	Молекулярная	$Os + 2O_2 \xrightarrow{300-800\,°C} OsO_4$ $CaOsO_3 + 6HNO_3 = OsO_4\uparrow + 4NO_2\uparrow + Ca(NO_3)_2 + 3H_2O$
Rh_2O_3	Коричневая	> 1 100*[1]	—	Типа корунда	$2Rh(NO_3)_3 \overset{t}{=} Rh_2O_3 + 6NO_2\uparrow + {}^3/_2O_2\uparrow$ $2RhCl_3 + {}^3/_2O_2 \xrightarrow{600\,°C} Rh_2O_3 + 3Cl_2$ $2Rh(OH)_3 \xrightarrow{t} Rh_2O_3 + 3H_2O$
RhO_2	Черная	680*[1]	—	Типа рутила	$Rh_2O_3 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{800\,°C;\ p} 2RhO_2$
Ir_2O_3	Коричневая	> 400*[1]	—	Нет сведений	$2Na_3[IrCl_6] + 3Na_2CO_3 \overset{t}{=} Ir_2O_3 + 3CO_2\uparrow + 12NaCl$

IrO_2	Черная	> 800*[1]	—	Типа рутила	$2IrCl_3 + 2O_2 \xrightarrow{600\,°C} 2IrO_2 + 3Cl_2$ $Na_2[IrCl_6] + 4NaOH = 6NaCl + IrO_2 \cdot 2H_2O\downarrow$ $IrO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{350\,°C;\ N_2} IrO_2 + 2H_2O$
PdO	»	> 800*[1]	—	Типа PtS*[5]	$PdCl_2 + 4NaNO_3 \xrightarrow{600\,°C} PdO + Na_2O + 2NaCl + 2N_2 + 5O_2$
PtO	»	> 350*[1]	—	»	$2Pt(\text{чернь}) + O_2 \longrightarrow 2PtO$
Pt_3O_4	»	> 700*[1]	—	Типа искаженного флюорита	$3Pt(\text{чернь}) + 2O_2 \xrightarrow{\text{Длительно}} Pt_3O_4$
PtO_2	Коричневая	> 400*[1]	—	Слоистая α-PtO_2; типа рутила β-PtO_2	$H_2[PtCl_6] + 6NaNO_3 \xrightarrow{350\,°C} \alpha\text{-}PtO_2 + 6NaCl + 3N_2 + {}^{15}/_{2}O_2 + H_2O$ $\alpha\text{-}PtO_2 \xrightarrow{O_2;\ p;\ 700\,°C;\ KClO_3,\ H_2O} \beta\text{-}PtO_2$

*[1] Разлагается.

*[2] При температуре выше 180 °С разлагается.

*[3] Известна черная форма, также со структурой рутила, но с другими параметрами решетки.

*[4] Тетраоксид OsO_4 может быть получен взаимодействием осмия с теллуровой кислотой при температуре красного каления. Из сливов осмиевых препаратов его регенерируют действием перманганата калия в сернокислой среде с последующей экстракцией четыреххлористым углеродом. Тетраоксид осмия используют в микробиологии для сохранения микроструктуры тканей.

*[5] См. рис. 6.16.

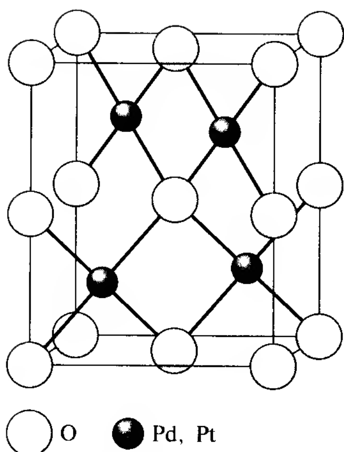


Рис. 6.16. Строение оксидов PdO, PtO

Оксиды родия(III) и иридия(III) медленно взаимодействуют с кислотами с образованием солей. Оксид родия в отличие от оксида иридия термически устойчив и при сплавлении с щелочами или карбонатами дает родаты(III), например $NaRhO_2$*[1]. Оксид иридия(III) при нагревании диспропорционирует на диоксид и иридий.

Наиболее устойчив из соединений иридия с кислородом диоксид IrO_2. Он нерастворим в большинстве кислот и щелочей; концентрированная HCl переводит его в $H_2[IrCl_6]$, при сплавлении с карбонатами дает иридаты(IV), например $CaIrO_3$, Ca_2IrO_4, Ca_4IrO_6*[2].

Монооксиды платины и палладия изоструктурны и образуют тетрагональную решетку (рис. 6.16). Атомы металла находятся в окружении из четырех атомов кислорода, расположенных в вершинах плоского четырехугольника. Отдельные четырехугольники соединены общими сторонами в цепи, которые перекрещиваются под прямым углом так, что более удаленные атомы кислорода оказываются общими. Для платины известны также смешанный оксид Pt_3O_4 и диоксид PtO_2*[3]. Все соединения платины и палладия с кислородом химически инертны, практически не растворимы в кислотах и щелочах, при нагревании разлагаются. На основе оксидов Pt_3O_4 и PtO_2 получены платиновые бронзы состава $M_xPt_3O_4$, MPt_2O_4 (M — щелочной или щелочноземельный металл; x изменяется от нуля до единицы). Они сохраняют устойчивость при нагревании до 700 °C*[4].

6.6. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 8-Й ГРУППЫ

При движении вниз по группе возрастает устойчивость высоких степеней окисления. Высшая степень окисления, существование которой для железа однозначно не доказано, легко достижима для рутения и особенно для осмия, который при сгорании на воздухе сразу образует тетраоксид OsO_4. В соединениях железо наиболее устойчиво в степенях окисления +2 и +3 (рис. 6.17), рутений — в степени окисления +3, осмий — в степени окисления +4. Соединения элементов в низких степенях окисления представлены преимущественно катионными формами либо кластерами, наиболее типичными для химии рутения и осмия. Наиболее сильные окислительные свойства характерны для

*[1] *Hobbie K., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1988. — Bd. 565. — S. 106.

*[2] *Segal N., Vente J.F., Bush T.S., Battle P.D.* // J. Mater. Chem. — 1996. — V. 6. — P. 395.

*[3] Ранее сообщалось об образовании красно-коричневого высшего оксида PtO_3 при анодном окислении металла.

*[4] *Cahen D., Ibers J.A., Mueller M.H.* // Inorg. Chem. — 1974. — V. 13. — P. 110; *Scwartz K.B., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. B. — 1982. — V. 38. — P. 363.

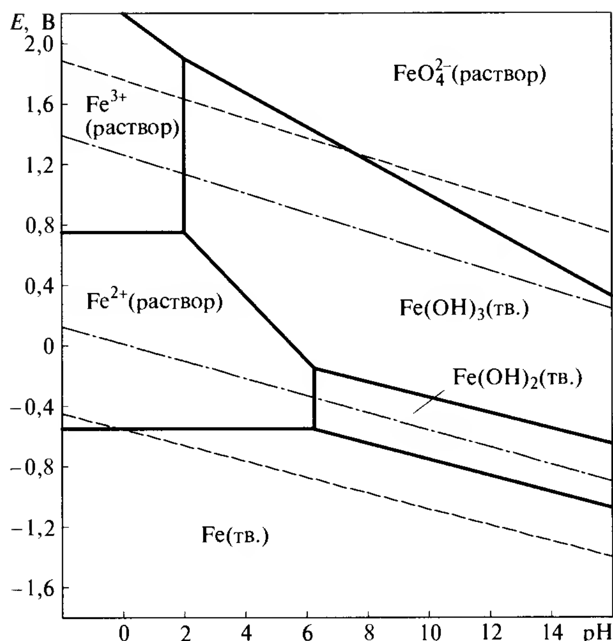


Рис. 6.17. Диаграмма Пурбе для железа. Штрихпунктиром показана область термодинамической устойчивости воды к окислению и восстановлению, пунктиром — область кинетической устойчивости

соединений железа в степени окисления +6, что следует из сопоставления электродных потенциалов ферратов, рутенатов и осматов (pH 0):

M	Fe	Ru	Os
$E°(MO_4^{2-}/M^{3+})$, В	2,20	1,56	0,99

Проводя аналогичное сопоставление потенциалов пар MO_4/M^0, приведенных в подразд. 6.5, и принимая во внимание способность высшего оксида рутения воспламенять органические вещества, можно предположить, насколько сильным окислителем являлся бы тетраоксид железа, если бы его удалось получить.

Соединения элементов в низких степенях окисления

Соединения элементов в низких степенях окисления представлены карбонилами и фосфиновыми комплексами. При взаимодействии тонко измельченного железа с монооксидом углерода при повышенных значениях температуры и давления образуется желтая жидкость (температура кипения 103 °С) состава $Fe(CO)_5$, состоящая из тригонально-бипирамидальных молекул (рис. 6.18, *а*). При облучении ультрафиолетом жидкость превращается в золотисто-желтые кристаллы биядерного карбонила $Fe_2(CO)_9$ со связью металл—металл (рис. 6.18, *б*), который при нагревании до 100 °С распадается на $Fe(CO)_5$ и треугольный карбонильный кластер $Fe_3(CO)_{12}$ (рис. 6.18, *в*). Присутствующие в этих соедине-

Рис. 6.18. Карбонилы металлов восьмой группы:

а — $Fe(CO)_5$; *б* — $Fe_2(CO)_9$; *в* — $Fe_3(CO)_{12}$; *г* — $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$; *д* — диапазоны частот валентных колебаний ν(CO) в карбонилах металлов в зависимости от типа координации лиганда; *е* — $Os_5(CO)_{18}$; *ж* — остов в структуре $[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$ (группы CO не показаны)

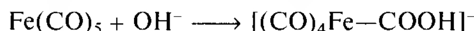
ниях лиганды CO различаются типом координации, которая может быть установлена по значениям частот колебаний в ИК спектрах (рис. 6.18, *д*).

На первый взгляд, кажется неожиданным, что при взаимодействии карбонила $Fe(CO)_5$ с водным или спиртовым раствором щелочи образуется гидридный комплекс:

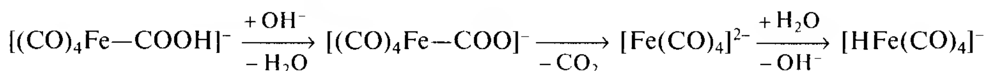


$$Fe(CO)_5 + 2NaOH = Na[HFe(CO)_4] + NaHCO_3$$

Доказано, что на первой стадии гидроксид атакует одну из карбонильных групп, преобразуя ее в карбоксильную, затем образующаяся железокарбоновая кислота декарбоксилируется*:

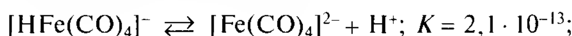


$$Fe(CO)_5 + OH^- \longrightarrow [(CO)_4Fe{-}COOH]^-$$

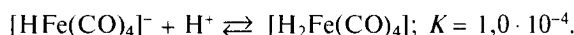


$$[(CO)_4Fe{-}COOH]^- \xrightarrow[-H_2O]{+OH^-} [(CO)_4Fe{-}COO]^- \xrightarrow[-CO_2]{} [Fe(CO)_4]^{2-} \xrightarrow[-OH^-]{+H_2O} [HFe(CO)_4]^-$$

Соль $Na[HFe(CO)_4]$ является амфотерным электролитом — ее анионы способны как присоединять, так и отщеплять протон:



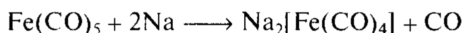
$$[HFe(CO)_4]^- \rightleftarrows [Fe(CO)_4]^{2-} + H^+;\ K = 2{,}1 \cdot 10^{-13};$$



$$[HFe(CO)_4]^- + H^+ \rightleftarrows [H_2Fe(CO)_4];\ K = 1{,}0 \cdot 10^{-4}.$$

Вещество используют в органическом синтезе для гидрирования олефинов.

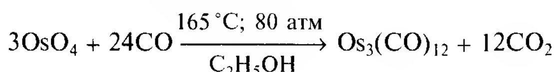
Взаимодействием пентакарбонила железа с натрием получают тетракарбонилферрат(–2):



$$Fe(CO)_5 + 2Na \longrightarrow Na_2[Fe(CO)_4] + CO$$

Это белый порошок, растворимый в воде, на воздухе быстро окисляющийся. Атом железа находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя карбонильными группами. Известны и более сложные карбонилы (рис. 6.18, *г*).

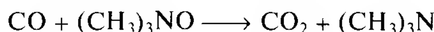
Рутений и осмий наряду с простыми карбонилами $M(CO)_5$ образуют разнообразные карбонильные кластеры, которые подобно высшим боранам подразделяют на клозо-, нидо- и арахнопроизводные. В состав многих из них входят атомы углерода или азота, а также гидридные лиганды. Триядерный карбонил осмия получают нагреванием тетраоксида в автоклаве в атмосфере CO:



$$3OsO_4 + 24CO \xrightarrow[C_2H_5OH]{165\,^\circ C;\ 80\ атм} Os_3(CO)_{12} + 12CO_2$$

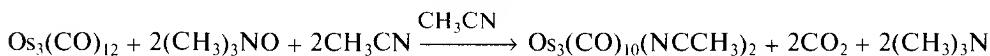
Вещество представляет собой желтые летучие кристаллы, растворимые в полярных органических растворителях. На воздухе оно неустойчиво. При нагревании до 210 °C $Os_3(CO)_{12}$ разлагается, образуя смесь разных кластеров, в которой преобладает гексамер $Os_6(CO)_{18}$.

Окись амина способна окислить координированный лиганд CO:



$$CO + (CH_3)_3NO \longrightarrow CO_2 + (CH_3)_3N$$

Это используют в синтезе для замещения карбонильных лигандов:



$$Os_3(CO)_{12} + 2(CH_3)_3NO + 2CH_3CN \xrightarrow{CH_3CN} Os_3(CO)_{10}(NCCH_3)_2 + 2CO_2 + 2(CH_3)_3N$$

Полученный продукт может быть легко превращен в пентаядерный кластер $Os_5(CO)_{18}$. В этом соединении (рис. 6.18, *е*) все атомы осмия лежат в одной плоскости.

Известны и гигантские карбонильные кластеры, например $[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$, в котором атомы металла воспроизводят фрагмент плотнейшей упаковки (рис. 6.18, *ж*)**.

---

* *Des Abbayes H.* // J. Organomet. Chem. — 1989. — V. 359. — P. 205.

** *Housecroft C. E.* Metal-metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters. — Oxford: Oxford University Press, 1996.

Недавно появилось сообщение о синтезе соединения K_3FeO_2 при выдерживании смеси $K_6[CdO_4]$, оксида кадмия и железа в течение 40 сут при температуре 450 °C. В структуре этого феррита(I)* присутствуют линейные анионы $[O—Fe—O]^{3-}$.

* *Bernhardt F., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1993. — Bd. 619. — S. 969.

Ферроцен и его производные

В 1951 г. было обнаружено, что при взаимодействии хлорида железа(II) с циклопентадиеном (Hcp) (см. т. 2, с. 40) в присутствии основания образуются желто-оранжевые кристаллы ферроцена — *бис*-(циклопентадиенил)железа(II) $Fe(cp)_2$. При нагревании в инертной атмосфере вещество возгоняется благодаря его молекулярному строению. Оно имеет сэндвичевую структуру, т. е. напоминает бутерброд, в центре которого расположен атом железа, а сверху и снизу от него — циклопентадиенильные кольца, параллельные друг другу, но находящиеся в антипризматической конформации (рис. 6.19, *а*). Атом железа связан со всеми десятью атомами углерода двух циклопентадиенильных групп, такой тип

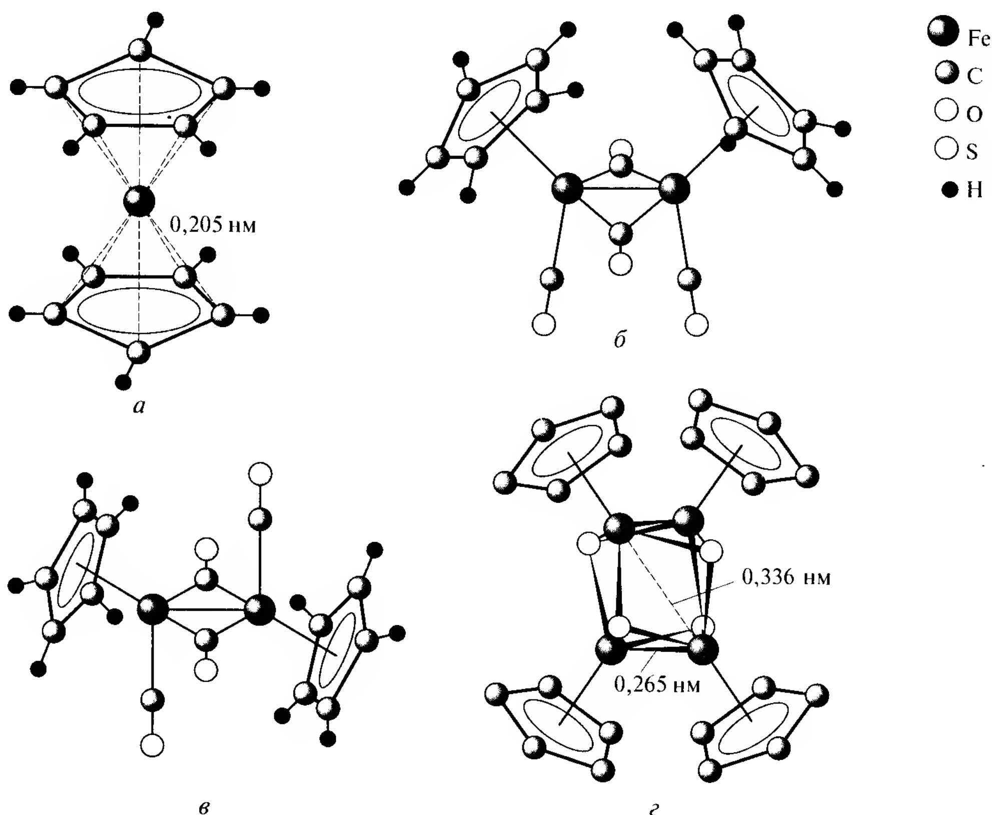
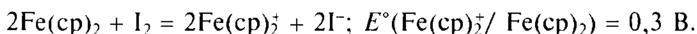


Рис. 6.19. Циклопентадиенильные производные железа:
а — ферроцен $Fe(\eta_5\text{-cp})_2$; *б* — *цис*-$(\eta_5\text{-cp})_2Fe_2(CO)_4$; *в* — *транс*-$(\eta_5\text{-cp})_2Fe_2(CO)_4$; *г* — $(\eta_5\text{-cp})_4Fe_4S_4$ (атомы водорода не показаны)

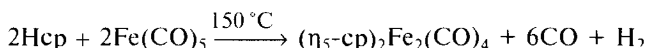
координации обозначают η_5. Циклопентадиенильные группы надежно защищают атом железа от окисления. Вещество оказывается устойчивым не только при хранении на воздухе, но и при обработке горячим концентрированным раствором соляной кислоты. При действии азотной кислоты, иода, хлорида железа(III), пероксида водорода, хлорида меди(II) и других окислителей молекула ферроцена теряет электрон, превращаясь в синий парамагнитный катион ферроцения:



$$2Fe(cp)_2 + I_2 = 2Fe(cp)_2^+ + 2I^-;\ E^\circ(Fe(cp)_2^+/\ Fe(cp)_2) = 0{,}3\ В.$$

Сильные восстановители разрывают связи Fe—C, восстанавливая ферроцен до железа.

Циклопентадиенильные группы в ферроцене обладают ароматическим характером и подобно бензолу способны вступать в реакции электрофильного замещения, например ацилирования по Фриделю—Крафтсу. При этом образуется диацетилферроцен — рубиново-красные кристаллы, устойчивые на воздухе. Атомы водорода в циклопентадиенильных группах могут быть замещены на алкильные заместители, сульфогруппы и фосфины. Взаимодействие циклопентадиена с карбонилом железа(II) приводит к образованию биядерных карбонильных кластеров:



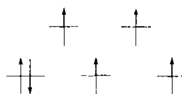
$$2Hcp + 2Fe(CO)_5 \xrightarrow{150\,^\circ C} (\eta_5\text{-}cp)_2Fe_2(CO)_4 + 6CO + H_2$$

В растворе они существуют в виде двух изомеров — *цис-* и *транс-* (рис. 6.19, *б*, *в*). Нагреванием их с серой может быть получен кубановый кластер $(\eta_5\text{-}cp)_4Fe_4S_4$, в котором атомы железа и серы расположены в вершинах сильноискаженного куба (рис. 6.19, *г*).

Некоторые производные ферроцена используют в качестве лекарств при недостатке железа в организме. Известны также рутеноцен и осмоцен.

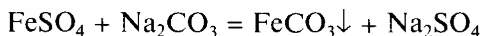
Соединения элементов в степени окисления +2

Соединения железа(II). При растворении железа в разбавленной серной или хлорной кислотах образуются бледно-зеленые растворы, содержащие гексааквaионы $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. В кристаллическом виде эти ионы существуют в некоторых кристаллогидратах, например в соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, железном купоросе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, перхлорате $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Они представляют собой высокоспиновые октаэдрические комплексы конфигурации $t_{2g}^4e_g^2$:



Благодаря различному числу электронов на t_{2g}-орбиталях ион гексааквaжелеза(II) приобретает слабое тетрагональное и ромбическое искажение, особенно заметное в соли Мора, где длина трех независимых связей Fe—O составляет 0,185, 0,188 и 0,214 нм. Это является следствием эффекта Яна—Теллера.

Другие соли железа(II) получают восстановлением солей железа(III) железом или по реакциям обмена. Ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ лишь в слабой степени подвержен гидролизу (константа гидролиза по первой ступени $K_{г1} = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$), о чем свидетельствует выпадение осадка среднего карбоната при действии соды:



$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Гидроксид железа(II) выделяется в виде белого (крупные кристаллы — светло-зеленые) осадка при добавлении щелочей к растворам солей железа(II). Ввиду легкости окисления препаративный синтез проводят в инертной атмосфере, а исходные растворы готовят с использованием дегазированной воды, не содержащей растворенного кислорода.

Гидроксид железа(II) изоструктурен гидроксидам магния и ряда других двухвалентных металлов (кальция, кобальта, никеля, кадмия). Поэтому неудивительно существование минерала амакинита, представляющего собой смешанный гидроксид состава $(Mg, Fe)(OH)_2$. Все эти вещества имеют слоистую структуру, в которой анионы образуют слегка деформированную плотнейшую гексагональную упаковку, в октаэдрических пустотах которой расположены катионы (рис. 6.20). Слоистый характер структура приобретает вследствие того, что катионы заполняют пустоты не равномерно,

а

$Fe(OH)_2$

Вакантный слой

$Fe(OH)_2$

б

Fe O H

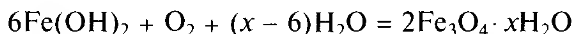
Рис. 6.20. Строение гидроксида железа(II) (структурный тип CdI_2):

а — элементарная ячейка; *б* — проекция

а последовательно занимая каждый второй слой. Это приводит к формированию параллельных друг другу слоев состава MX_2, которые связаны между собой лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому кристаллы легко раскалываются вдоль плоскости слоев. Данный структурный тип впервые был обнаружен в иодиде кадмия.

Осадок гидроксида железа(II) выпадает в среде, близкой к нейтральной, что свидетельствует о высокой степени его основности. Судя по значению константы основности ($K_{b2} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$) гидроксид железа(II) подобно гидроксиду марганца(II) — более сильное основание, чем аммиак. При взаимодействии с кислотами гидроксид железа(II) образует соли. Слабая амфотерность этого соединения проявляется лишь в очень крепких щелочных растворах, где при pH > 13,5 оно начинает медленно растворяться, образуя гидроксокомплексы $[Fe(OH)_4]^{2-}$, $[Fe(OH)_6]^{4-}$. Гидроксоферраты(II) получены в твердом виде.

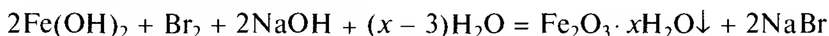
Все соединения железа(II) будучи сильными восстановителями на воздухе легко окисляются. Белый осадок гидроксида практически мгновенно темнеет, превращаясь в грязно-зеленый осадок, содержащий атомы железа(II) и железа(III); специалисты, занимающиеся коррозией, называют его «зеленой ржавчиной» и иногда условно записывают в форме гидратированного магнетита $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$:



$$6Fe(OH)_2 + O_2 + (x - 6)H_2O = 2Fe_3O_4 \cdot xH_2O$$

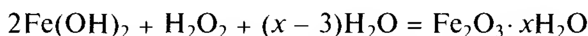
Состав образующегося зеленого осадка в значительной степени зависит от анионов, присутствующих в растворе, так как гидроксид железа(II), окисляясь, захватывает их. При этом слоистая структура гидроксида сохраняется, однако в пустоты между слоями проникают молекулы воды и анионы кислотных остатков, которые компенсируют положительный заряд, вызванный окислением части атомов железа. Состав «зеленой ржавчины» сильно зависит от условий получения; например, из растворов, содержащих хлорид-ионы, выделены осадки с разным соотношением железа(II) и железа(III): от $Fe_3^{2+}Fe^{3+}(OH)_8Cl \cdot 2H_2O$ до $Fe_{2,2}^{2+}Fe^{3+}(OH)_{6,4}Cl \cdot 2H_2O$, в присутствии сульфат-ионов — $Fe_4^{2+}Fe_2^{3+}(OH)_{12}SO_4 \cdot nH_2O$ и т. д.*.

При длительном стоянии на воздухе осадок становится бурым, такое изменение окраски соответствует полному окислению железа. Более сильные окислители, например гипохлорит или бромная вода, сразу позволяют получить гидратированный оксид железа(III):



$$2Fe(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH + (x - 3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 2NaBr$$

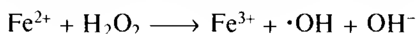
В качестве окислителя в щелочной среде можно также использовать пероксид водорода:



$$2Fe(OH)_2 + H_2O_2 + (x - 3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot xH_2O$$

В кислой среде реакция с солью железа(II) носит характер каталитического разложения пероксида.

Х. Фентон в 1894 г. обнаружил, что пероксид водорода окисляет винную кислоту и некоторые другие вещества лишь в присутствии ионов железа(II). Механизм реакции на протяжении всего последующего времени служил предметом дискуссий. Традиционно считается, что окислителем выступает радикал •OH, образующийся по реакции



$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + {\cdot}OH + OH^-$$

---

* *Refait Ph., Drissi S. H.* // Corrosion Science. — 1997. — V. 39. — P. 1699; 1998. — V. 40. — P. 1547.

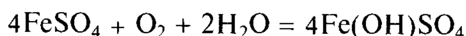
Радикал $\cdot OH$ вступает в реакцию не только с ионами Fe^{2+}, но и с молекулами H_2O_2, давая радикал $\cdot HO_2$, который обратно восстанавливает железо(III) до железа(II). Некоторые исследователи предполагают, что окислителем в реакции Фентона служит неустойчивый катион FeO^{2+}, содержащий железо в степени окисления +4. Изучение механизма этой реакции необычайно важно для понимания процессов разложения железосодержащими белками пероксидов, вызывающих старение клетки*. Пероксидные соединения железа неустойчивы. Красный порошок FeO_2, образующийся при взаимодействии суспензии $Fe(OH)_2$ в спирте с 30%-м раствором H_2O_2 при температуре –60 °С, разлагается при 0 °С.

Высокую восстановительную активность гидроксида железа(II) демонстрирует тот факт, что он способен восстанавливать нитрат-ионы до аммиака.

В инертной атмосфере при комнатной температуре гидроксид железа(II) постепенно разлагается на магнетит Fe_3O_4 и водород, при быстром нагревании до 200 °С обезвоживается, превращаясь в вюстит FeO.

Железо(II) образует соли практически со всеми кислотами, за исключением нитрита, который восстанавливается ионом Fe^{2+} до NO уже при комнатной температуре.

В водном растворе ионы железа(II) окисляются кислородом воздуха, о чем свидетельствует появление желто-коричневой окраски:



$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

Крупнокристаллические соли более устойчивы к окислению. Среди них наиболее известна соль Мора** $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — двойной сульфат железа(II)-аммония со структурой шенита. Порошок соли Мора — почти белый, с едва заметным зеленоватым оттенком, а крупные кристаллы имеют красивую бледную зелено-голубую окраску. Они теряют кристаллизационную воду лишь при температуре 100 °С. Высокая устойчивость соли Мора к окислению и выветриванию объясняется развитой системой водородных связей между ионами аммония и молекулами воды, входящими в координационную сферу железа*** (рис. 6.21, *а*).

Широко употребляемым реактивом служит сульфат железа(II), при комнатной температуре кристаллизующийся из раствора в виде гептагидрата $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, называемого железным купоросом. Это вещество образует красивые бледно-голубые кристаллы, которые в отличие от соли Мора при хранении выветриваются, превращаясь в белый порошок, а на воздухе постепенно желтеют вследствие окисления. Выветривание железного купороса объясняется тем, что в отличие от соли Мора в его структуре $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ присутствует одна молекула внешнесферной воды, которая легко покидает кристаллическую решетку (рис. 6.21, *б*).

Из раствора при температуре выше 57 °С кристаллизуется тетрагидрат, а выше 64 °С — моногидрат сульфата железа(II) (рис. 6.22), который в инертной атмосфере выдерживает нагревание до 300 °С. Его обезвоживание на воздухе сопровождается ча-

---

* *Dunford H. B.* // Coord. Chem. Rev. — 2002. — V. 233—234. — P. 311.

** Название вещества связано с именем немецкого химика К. Мора, который синтезировал и использовал его в середине XIX в. в качестве восстановителя при окислительно-восстановительном титровании.

*** *Cotton F. A., Daniels L. M., Murillo C. A.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 4861.

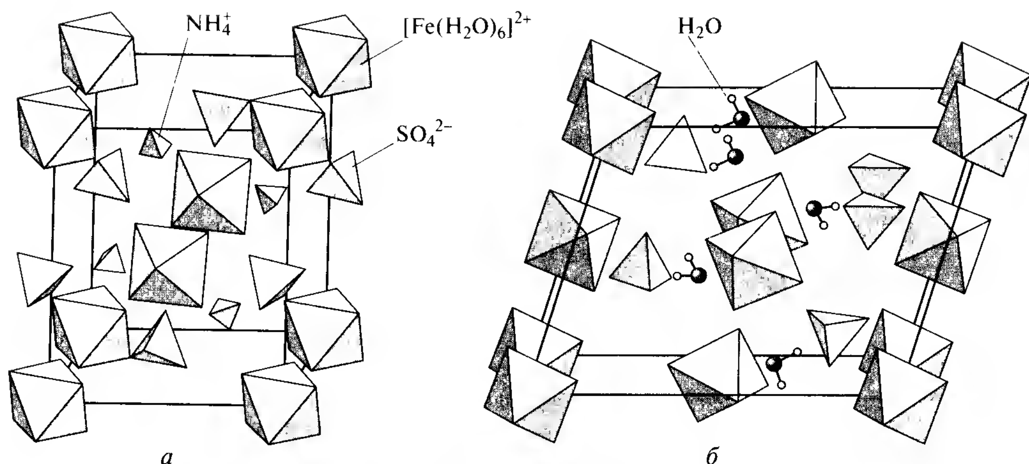
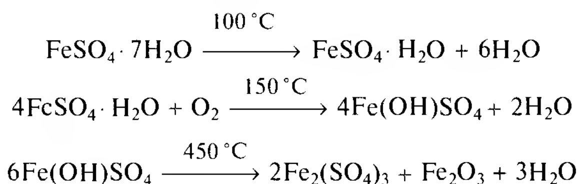


Рис. 6.21. Строение сульфатов железа(II):

а — соль Мора; *б* — железный купорос

стичным гидролизом и окислением до осно́вного сульфата $Fe(OH)SO_4$ и завершается при темнсратуре 700 °С образованием оксида Fe_2O_3:



$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow{100\,^\circ C} FeSO_4 \cdot H_2O + 6H_2O$$

$$4FcSO_4 \cdot H_2O + O_2 \xrightarrow{150\,^\circ C} 4Fe(OH)SO_4 + 2H_2O$$

$$6Fe(OH)SO_4 \xrightarrow{450\,^\circ C} 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Некоторое количество $FeSO_4 \cdot H_2O$ теряет воду, нс успев окислиться, и при тсмпературе 650 °С разлагается на $Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3 и SO_2. Твердый моногидрат удобно получать дегидратацией купороса в вакууме при температуре 140 °С; выдерживание моногидрата в атмосфере водорода при температуре 300 °С позволяет получить безводный сульфат железа(II). При нагревании он разлагается на Fe_2O_3, SO_2 и SO_3. Получены двойные сульфаты железа(II) и железа(III), например $Fe^{+2}Fe_2^{+3}(SO_4)_4(H_2O)_2$*.

Сульфит железа(II) $FeSO_3 \cdot 3H_2O$ образуется при насыщении суспензии гидроксида железа(II) сернистым газом. При смешении растворов сульфата железа(II) и сульфита натрия в осадок выпадает двойная осно́вная соль $NaFe_2(OH)(SO_3)_2(H_2O)$. Нитрат железа(II) $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ получают взаимодействием железа с 3—5%-й азотной кислотой. При слабом нагревании он плавится в кристаллизационной воде, выделяя NO_2 и окисляясь до соли железа(III).

Ортофосфат железа(II) встречается в природе в виде минерала вивианита $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, образующего длинные бесцветные игольчатые кристаллы. На воздухе они становятся ярко-синими, затем грязно-зелеными вследствие окисления. Белый порошок синтетического вивианита выпадает в осадок при сливании горячих растворов сульфата железа(II) и гидрофосфата натрия. В присутствии ортофосфорной кислоты может быть выделена кислая соль $Fe(H_2PO_4)_2(H_2O)_2$. Известен гидрофосфат состава $FeHPO_4(H_2O)_2$, а такжс двойные фосфаты железа(II) и железа(III): $Fe^{+2}Fe^{+3}OPO_4$, $Fe_4^{+2}Fc_3^{+3}(HPO_4)(PO_4)_5$, $Fe^{+2}Fe_2^{+3}(HPO_4)_4(H_2O)_4$, $[Fe^{+2}Fe_5^{+3}(OH)_5(H_2O)_4(PO_4)_4](H_2O)_2$.

---

* *Wildner M., Giester G.* // Z. Kristallographie. — 1991. — Bd. 196. — S. 269.

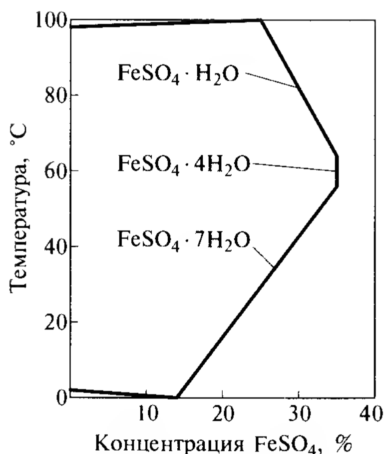


Рис. 6.22. Кривая растворимости сульфата железа(II) в воде

Синтетический карбонат железа(II) $FeCO_3$ на влажном воздухе быстро окисляется (хотя природный минерал сидерит $FeCO_3$ вполне устойчив), образуя грязно-зеленый осадок переменного состава, напоминающий «зеленую ржавчину», одно из входящих в него веществ имеет следующий состав: $Fe_4^{2+}Fe_2^{3+}(OH)_{12}CO_3 \cdot 2H_2O$. Подобно карбонатам щелочноземельных металлов и марганца(II) осадок $FeCO_3$ растворяется в воде при пропускании углекислого газа из-за образования гидрокарбоната $Fe(HCO_3)_2$, существующего лишь в растворе. Ион железа(II) в форме гидрокарбоната вместе с ионами кальция и магния обусловливает временную жесткость природных вод. На воздухе он легко окисляется, превращаясь в гидроксид, в результате чего и появляются бурые налеты в местах выхода на поверхность природных вод, богатых железом. При температуре 200 °С средний карбонат разлагается на оксид FeO и углекислый газ, а при более высокой (400 °С) температуре — на Fe_3O_4, CO и CO_2.

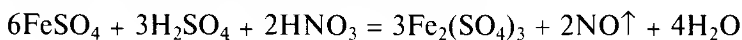
При сплавлении оксида железа(II) с кремнеземом образуются силикаты $FeSiO_3$ и Fe_2SiO_4. Двойные силикаты железа широко распространены в природе. Примером являются минералы оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$ и гранат альмандин $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, имеющие островное строение. Из водных растворов была получена осно́вная соль состава $Fe_3Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$.

Кристаллизующийся из растворов, образовавшихся при взаимодействии железа с уксусной кислотой, бесцветный ацетат $Fe(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ построен аналогично ацетатам других двухзарядных катионов. В водных растворах данная соль подвержена сильному гидролизу, что приводит к образованию циклических тримеров состава $[Fe_3(OH)(CH_3COO)_6]^-$, по строению напоминающих оксоацетаты M(III). Однако OH-группа не лежит в плоскости, образованной атомами железа, а выступает из нее.

Недавно была изучена кристаллическая структура гидроксопивалата состава $K[Fe_3(\mu_3\text{-}OH)(piv)_6(Hpiv)]$, полученного взаимодействием железного купороса с пивалевой (триметилуксусной Hpiv) кислотой и пивалатом калия в ацетонитриле*. Известны и трехъядерные смешанные карбоксилаты железа(II, III) — продукты окисления гидроксокарбоксилатов железа(II).

Оксалат железа(II) $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ выделяется в виде жёлтого кристаллического порошка при действии на соль Мора оксалата натрия или при взаимодействии железа с раствором щавелевой кислоты. При разложении оксалата железа(II) образуется пирофорный оксид железа(II); раньше ошибочно это вещество принимали за металл. В избытке оксалата натрия соль растворяется в виде комплекса $K_2[Fe(C_2O_4)_2]$, который можно выделить высаливанием спиртом.

Соли железа(II) — сильные восстановители, хотя и уступают гидроксиду. Они обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия, хлорную и бромную воду, восстанавливают дихромат до солей хрома(III). Для их окисления удобно использовать азотную кислоту:



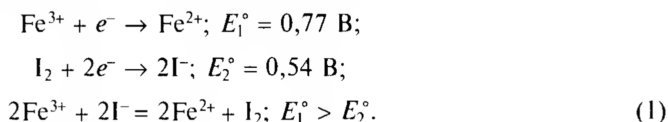
$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

---

* *Kiskin M.A., Fomina I.G., Alexandrov G.G., Sidorov A.A.* // Inorg. Chem. Commun. — 2004. — V. 7. — P. 734.

Влияние кислотности среды и комплексообразования на потенциал $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

В стандартных условиях в кислой среде соли железа(III) окисляют иодид-ионы до свободного иода в соответствии со значениями потенциалов:



$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+};\ E_1^\circ = 0{,}77\ \text{В};$$

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-;\ E_2^\circ = 0{,}54\ \text{В};$$

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2;\ E_1^\circ > E_2^\circ. \qquad (1)$$

В щелочном растворе реакция (1) протекает в обратном направлении:



$$2Fe(OH)_2 + I_2 + 2OH^- = 2Fe(OH)_3 + 2I^- \qquad (2)$$

Это объясняется изменением значения потенциала при переходе от солей железа к гидроксидам. В растворе с концентрацией гидроксид-ионов 1 моль/л при значениях произведений растворимости $ПР(Fe(OH)_3) = 10^{-38}$ и $ПР(Fe(OH)_2) =$ $= 10^{-15}$ получаем

$$E_1'\left(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2\right) = E_1^\circ + 0{,}059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2}]} =$$

$$= 0{,}77 + 0{,}059\lg\frac{ПР\left(Fe(OH)_3\right)[OH^-]^2}{ПР\left(Fe(OH)_2\right)[OH^-]^3} = -0{,}59\ \text{В},$$

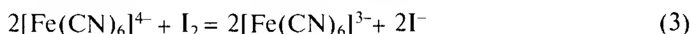
т.е. $E_1' < E_2^\circ$. Иными словами, растворимость гидроксида железа(III) настолько мала, что благодаря удалению ионов Fe^{3+} из раствора в виде осадка равновесие реакции (1) смещается влево.

Сместить равновесие в сторону окисления иодид-ионов можно и в нейтральной среде, подобрав такую окислительно-восстановительную пару, в которой железо(III) образует более устойчивый комплекс, чем железо(II) (например, $K_{уст}([Fe(CN)_6]^{3-}) = 10^{-42}$, $K_{уст}([Fe(CN)_6]^{4-}) = 10^{-35}$). Так, если к раствору, содержащему ионы Fe^{3+} и I^-, добавить цианид, то равновесие также сместится в сторону образования комплекса железа(III):

$$E_1''\left([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}\right) = E_1^\circ + 0{,}059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2}]} =$$

$$= 0{,}77 + 0{,}059\lg\frac{K_{уст}\left([Fe(CN)_6]^{3-}\right)[CN^-]^6}{K_{уст}\left([Fe(CN)_6]^{4-}\right)[CN^-]^6} = -0{,}36\ \text{В},$$

таким образом, $E_1'' < E_2^\circ$, а значит, будет протекать реакция



$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \qquad (3)$$

Чем ниже потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+}, тем легче восстанавливается железо(III) и тем более устойчиво к окислению железо(II). Таким образом, железо в низкой степени окисления необходимо стабилизировать в кислых растворах в отсутствие цианид-ионов.

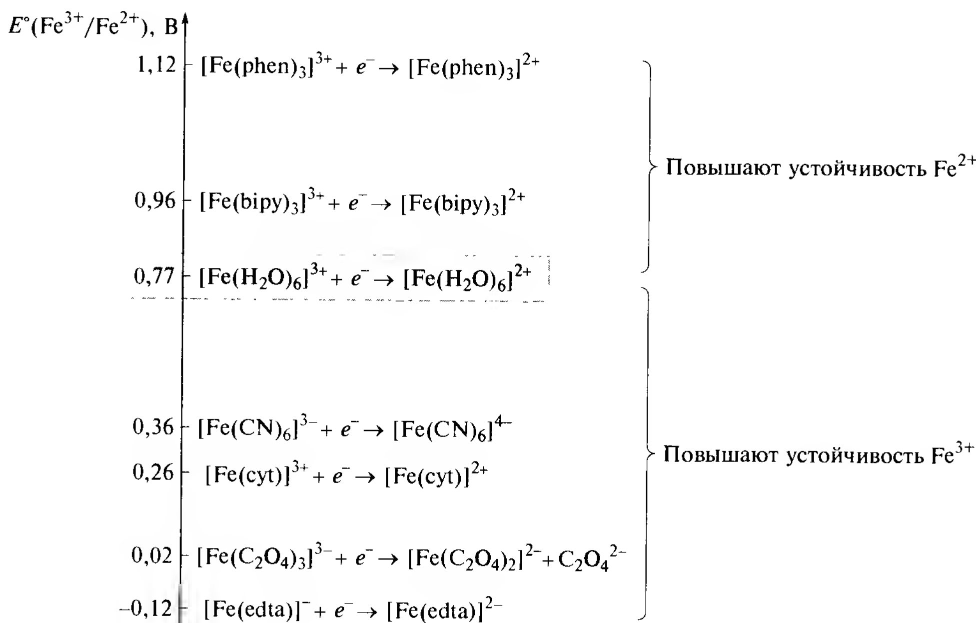
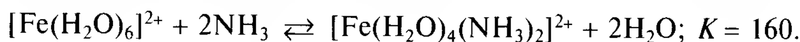


Рис. 6.23. Изменение потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} в различных комплексных соединениях (cyt — цитохром *c*)

Все ли лиганды уменьшают устойчивость железа(II) подобно цианиду? Как видно из рис. 6.23, аналогично цианиду ведут себя и другие анионные лиганды. Они всегда образуют с ионами Fe^{3+}, имеющими более высокий заряд, гораздо более устойчивые комплексы, чем ионы Fe^{2+}. В то же время железо(II) тяготеет к нейтральным лигандам с развитой π-системой, таким как бипиридил и фенантролин.

Как правило, железо(II) образует высокоспиновые октаэдрические комплексы, примером которых служит рассмотренный выше гексааквaион. Все они лабильны, однако высокое сродство железа(II) к кислороддонорным лигандам препятствует протеканию реакции замещения воды на аммиак:



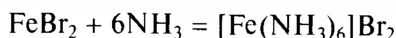
$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_3 \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+} + 2H_2O;\ K = 160.$$

Равновесие реакции с этилендиамином благодаря хелатному эффекту смещено вправо, и этот комплекс может быть получен из водного раствора:



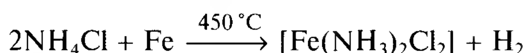
$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + en \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(en)]^{2+} + 2H_2O;\ K = 21\,900.$$

Синтез аммиакатов проводят при большом избытке аммиака и обязательно в инертной атмосфере, например насыщая аммиаком раствор, полученный при взаимодействии железа с бромоводородной кислотой:



$$FeBr_2 + 6NH_3 = [Fe(NH_3)_6]Br_2$$

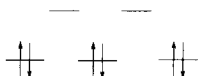
или нагревая порошок железа с хлоридом аммония:



$$2NH_4Cl + Fe \xrightarrow{450\,^\circ C} [Fe(NH_3)_2Cl_2] + H_2$$

Водой эти комплексы разлагаются.

Низкоспиновые комплексы железо образует лишь с лигандами сильного поля — цианидом, бипиридилом и фенантролином. Благодаря конфигурации t_{2g}^6 с полностью заселенными t_{2g}-орбиталями:

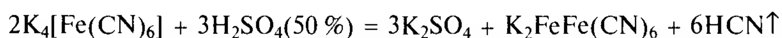


низкоспиновые комплексы сочетают высокую термодинамическую и кинетическую устойчивость.

Кровяные соли

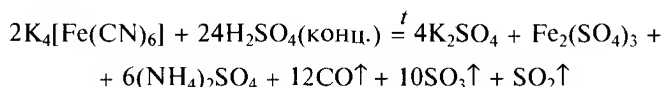
Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (калий железистосинеродистый) называют желтой кровяной солью. Немецкий художник Дисбах в 1704 г. заметил, что при добавлении солей железа к кровяному щелоку — раствору, полученному выщелачиванием сплавленных животных отбросов, поташа и железных опилок, образуется синяя краска, названная берлинской лазурью. В 1752 г. Ж. Макер обнаружил, что при кипячении лазури с едкой щелочью синяя окраска исчезает и получается желтый раствор, из которого выделяются желтые кристаллы — желтая кровяная соль. В настоящее время ее получают из отработанной «массы Ляминга» (смеси железного купороса, гашеной извести и древесных опилок), применяемой для очистки газов на газовых заводах от примеси циановодорода. Отработанная смесь содержит некоторое количество цианида железа. Ее обрабатывают водной суспензией гидроксида кальция, затем образовавшийся гексацианоферрат(II) кальция извлекают водой и обменным взаимодействием с калийной солью переводят в желтую кровяную соль. В другом промышленном методе синтеза используют взаимодействие суспензии сульфида железа(II) с раствором цианида калия.

Из водных растворов желтая кровяная соль выделяется в виде тригидрата, который при температуре 80 °С обезвоживается, а при прокаливании разлагается на цианид калия, карбид железа Fe_3C, азот и, возможно, дициан. При нагревании с разбавленной серной кислотой желтая кровяная соль дает цианистый водород:



$$2K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2SO_4(50\,\%) = 3K_2SO_4 + K_2FeFe(CN)_6 + 6HCN\uparrow$$

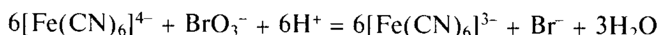
а при действии на обезвоженную соль горячей концентрированной серной кислоты — угарный газ:



$$2K_4[Fe(CN)_6] + 24H_2SO_4(\text{конц.}) \overset{t}{=} 4K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + $$
$$+ 6(NH_4)_2SO_4 + 12CO\uparrow + 10SO_3\uparrow + SO_2\uparrow$$

При этом весь азот, входящий в состав цианида, не окисляется, а переходит в сульфат аммония.

Ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — типичный одноэлектронный восстановитель; даже многостадийные реакции окисления его кислородом, пероксидом водорода, броматами осуществляются в виде серии одноэлектронных переносов. Например, при действии желтой кровяной солью на раствор бромата калия в слабокислой среде:



$$6[Fe(CN)_6]^{4-} + BrO_3^- + 6H^+ = 6[Fe(CN)_6]^{3-} + Br^- + 3H_2O$$

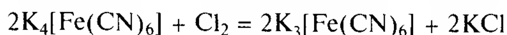
бромат последовательно восстанавливается до бромида*:



$$BrO_3^- \rightarrow BrO_2\cdot \rightarrow BrO_2^- \rightarrow BrO\cdot \rightarrow BrO^- \rightarrow Br\cdot \rightarrow Br^-$$

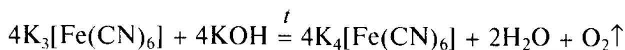
При подкислении раствора желтой кровяной соли концентрированной соляной кислотой образуется гексацианожелезная(II) (железистосинеродистая) кислота $H_4[Fe(CN)_6]$, которая кристаллизуется в виде снежно-белого порошка при добавлении эфира или ацетона. Это сильная кислота, хорошо растворимая в воде и спирте; при нагревании до 100 °С разлагается, выделяя цианистый водород.

Водный раствор желтой кровяной соли при обработке хлором или азотной кислотой окисляется с образованием гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль, калий железосинеродистый), который при испарении растворителя (воды) выделяется в виде крупных темно-красных кристаллов:



$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

Эта соль гораздо более ядовита, чем желтая, так как ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$, несмотря на высокое значение константы устойчивости, менее инертен, чем $[Fe(CN)_6]^{4-}$: длительным кипячением раствора можно добиться замещения одного цианида на молекулу воды. На холоду действием на красную кровяную соль соляной кислотой получают гексацианожелезную(III) (железосинеродистую) кислоту $H_3[Fe(CN)_6]$, которую экстрагируют эфиром. Красная кровяная соль в щелочных растворах является довольно сильным окислителем, способным превращать гидроксид хрома(III) в хромат, оксид свинца(II) — в оксид свинца(IV). При кипячении крепкого щелочного раствора она подобно перманганату и рутенату выделяет из воды кислород:



$$4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH \overset{t}{=} 4K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Если прокипятить желтую кровяную соль с азотной кислотой, а затем к остывшему раствору прибавить избыток едкого натра, то образуются темно-красные кристаллы нитропруссида $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$. При кипячении с азотной кислотой гексацианоферрат(II) окисляется до гексацианоферрата(III), который вступает в реакцию замещения с образующимся NO. Нитропруссид диамагнитен, т.е. представляет собой низкоспиновый комплекс железа(II) с конфигурацией t_{2g}^6. В нем наблюдается высокая степень π-связывания за счет взаимодействия t_{2g}-орбиталей железа и молекулярных орбиталей лигандов. При добавлении к нитропруссиду сульфид-ионов возникает красное окрашивание, вызванное присоединением серы к нитрозогруппе с образованием комплекса $[Fe(CN)_5(NOS)]^{4-}$. Эту реакцию используют для качественного определения серы. Нитрозильный комплекс $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ описан в т. 2 (с. 188).

---

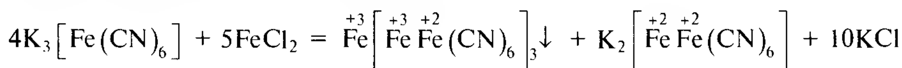
* *Rabai G., Epstein I. R.* // Inorg. Chem. — 1989. — V. 28. — P. 732.

Цианидные лиганды, координированные металлом, способны вступать в реакции алкилирования и алкоксилирования. Так, еще в 1854 г. было показано, что при взаимодействии $H_4[Fe(CN)_6]$ с хлороводородом в этиловом спирте образуется хлоридный комплекс с иминоэфиром муравьиной кислоты состава $[Fe(HC(OC_2H_5){=}NH)_6]Cl_2$, а нагревание $Ag_4[Fe(CN)_6]$ с этилиодидом приводит к изонитрильному комплексу $[Fe(C{=}N{-}C_2H_5)_4(CN)_2]$.

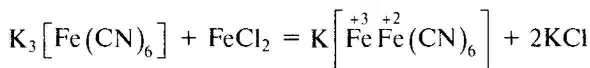
С катионами многих металлов желтая и красная кровяные соли дают яркоокрашенные осадки комплексных цианидов. Этим пользуются в качественном анализе, например для определения ионов железа.

Реактивом на ионы Fe^{2+} служит красная кровяная соль, на ионы Fe^{3+} — желтая. В результате реакции возникает синее окрашивание, которое в первом случае называют турнбулевой синью, во втором — берлинской лазурью. В настоящее время доказано, что протекающие при этом процессы приводят к образованию одних и тех же соединений, т.е. турнбулева синь и берлинская лазурь идентичны, а кажущееся заметным различие в цветовых оттенках обусловлено разным гидратным составом.

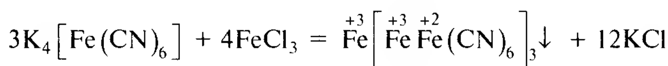
Известно также, что в зависимости от условий (концентрации, температуры) образуются либо синие осадки гексацианоферрата железа $Fe[FeFe(CN)_6]_3$ (нерастворимая форма сини), либо коллоидные растворы гексацианоферрата железа-калия $K[FeFe(CN)_6]$ (растворимая форма сини)*. Протекающие при этом процессы описываются уравнениями



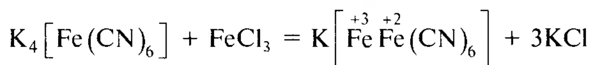
$$4K_3\left[Fe(CN)_6\right] + 5FeCl_2 = \overset{+3}{Fe}\left[\overset{+3}{Fe}\overset{+2}{Fe}(CN)_6\right]_3\downarrow + K_2\left[\overset{+2}{Fe}\overset{+2}{Fe}(CN)_6\right] + 10KCl$$



$$K_3\left[Fe(CN)_6\right] + FeCl_2 = K\left[\overset{+3}{Fe}\overset{+2}{Fe}(CN)_6\right] + 2KCl$$



$$3K_4\left[Fe(CN)_6\right] + 4FeCl_3 = \overset{+3}{Fe}\left[\overset{+3}{Fe}\overset{+2}{Fe}(CN)_6\right]_3\downarrow + 12KCl$$



$$K_4\left[Fe(CN)_6\right] + FeCl_3 = K\left[\overset{+3}{Fe}\overset{+2}{Fe}(CN)_6\right] + 3KCl$$

Растворимая форма берлинской лазури, иногда называемая прусской синей, содержит ионы Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии и ионы Fe^{2+} — в низкоспиновом состоянии, соединенные между собой мостиковыми цианидными группами таким образом, что атом углерода соединен с железом(II), а атом азота — с железом(III).

Чередующиеся ионы железа(II) и железа(III) образуют простую кубическую ячейку, в пустотах которой расположены ионы калия (рис. 6.24, *а*). Соединения такого типа известны и с другими переходными металлами (марганцем, хромом); многие из них ($[N(CH_3)_4][MnFe(CN)_6]$, $[N(CH_3)_4][MnCr(CN)_6]$) при низких температурах обладают ферромагнитными** свойствами за счет обмена электронами с участием разрыхляющей молекулярной p_π-орбитали цианидной груп-

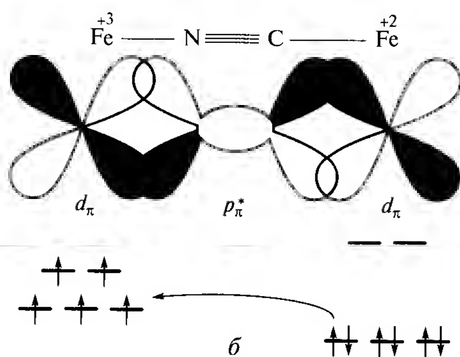
---

* Коллоидный раствор разрушают, добавляя хлорид натрия; *Crumbliss A.L., Lugg P.S., Patel D.L.* // Inorg. Chem. — 1983. — V. 22. — P. 3541.

** Для прусской синей температура Кюри равна 6,5 K, а для хромованадиевого комплекса $V[Cr(CN)_6]_{0,86}\cdot 2,8H_2O$ — 315 K.

K^+ Fe^{2+} Fe^{3+} N C

а



б

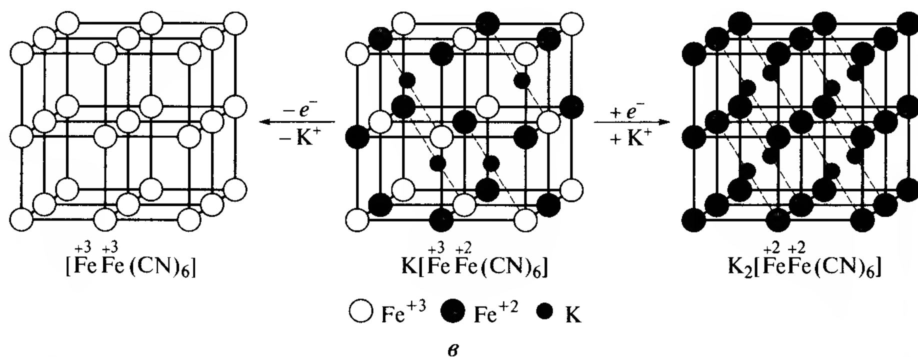
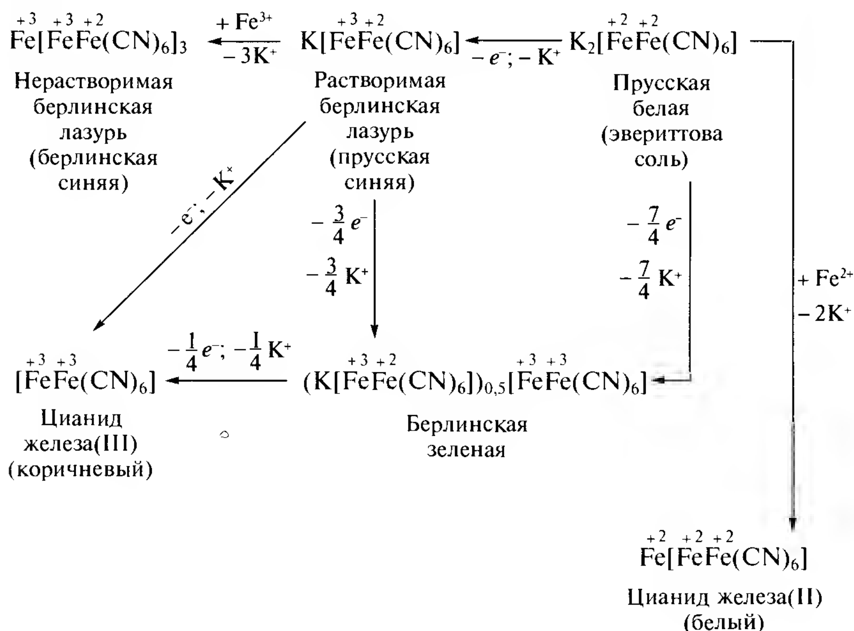


Рис. 6.24. Строение гексацианоферрата железа-калия $K[FeFe(CN)_6]$ (*а*); перекрывание орбиталей (*б*); изменение кристаллической структуры при окислении и восстановлении $K[FeFe(CN)_6]$ (*в*)

пы* (рис. 6.24, *б*). Эти соединения представляют новый класс магнитных материалов**. Соотношение ионов двух- и трехвалентного железа в растворимой форме равно 1 : 1. Меняя его путем окисления или восстановления ионов железа, изменяют состав вещества и его свойства:



* *Dunbar K. R., Heintz R.A.* // Progr. Inorg. Chem. — 1997. — V. 45. — P. 283; *Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.* // Успехи химии. — 1999. — Т. 68. — С. 381.

** *Miller J.S.* // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 4392.

Таким образом, в соединении $K[FeFe(CN)_6]$ содержатся равные количества железа(II) и железа(III). Если количество железа(III) в растворе оказывается больше, чем железа(II) в составе цианидного комплекса, то катионы железа замещают ионы калия, что приводит к образованию нерастворимой формы берлинской лазури $Fe^{+3}[Fe^{+3}Fe^{+2}(CN)_6]_3$, построенной аналогично растворимой форме, с той разницей, что место ионов калия занимают ионы железа(III). Обратное соотношение отвечает турнбулевой сини $Fe^{+2}[Fe^{+3}Fe^{+2}(CN)_6]_2$, но вещество такого состава не описано; по-видимому, оно неустойчиво и превращается в берлинскую лазурь.

В кристаллической структуре восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} будет приводить к добавлению ионов калия, а окисление — к их потере (рис. 6.24, *в*). Прусскую белую, называемую также эвериттовой солью, получают действием на желтую кровяную соль ионов железа(II). На воздухе она быстро окисляется, становясь синей. При сливании растворов красной кровяной соли и соли железа(III) осадка не образуется, а возникает бурое окрашивание, вызванное цианидом железа(III). Этот раствор можно использовать в качестве теста на восстановитель, в присутствии которого появляется синее окрашивание.

Все вещества, полученные из растворов, обязательно содержат кристаллизационную воду, как находящуюся в пустотах решетки, так и замещающую некоторые группы $[Fe^{+2}(CN)_6]$, т.е. входящую в координационную сферу Fe(III)*. Интенсивная синяя окраска берлинской лазури связана с переходом электрона от Fe^{2+} к Fe^{3+} (см. рис. 6.24, *б*).

Для получения крупных кристаллов берлинской синей в 500 мл 10 М HCl растворяют 7,5 ммоль хлорида железа(II) и 2,5 ммоль желтой кровяной соли. Открытый стакан с этим раствором помещают на дно сосуда с водой на 8 недель.

---

* *Herren F., Fischer P., Ludi A., Haelg W.* // Inorg. Chem. — 1980. — V. 19. — P. 956.

Фенантролиновый комплекс железа(II) называют ферроином. Он образует ярко-красные водные растворы, гораздо более устойчивые к окислению, чем обычные соли железа(II). Бромат калия окисляет его лишь в кислой среде. При этом раствор мгновенно приобретает синий цвет:

$$\underset{\text{(красный)}}{6[Fe(phen)_3]^{2+}} + BrO_3^- + 6H^+ = \underset{\text{(синий)}}{6[Fe(phen)_3]^{3+}} + Br^- + 3H_2O$$

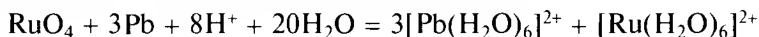
При подщелачивании красная окраска комплекса восстанавливается, так как в щелочной среде $[Fe(phen)_3]^{3+}$ окисляет бромид-ионы. На этом основано применение ферроина в качестве индикатора при окислительно-восстановительном титровании.

Комплексы железа(II) с хелатирующими лигандами часто бывают полиядерными. Примером служит ацетилацетонат, состоящий из тетрамеров $Fe_4(acac)_8$. Каждый атом железа в нем имеет координационное число шесть, участвуя как в образовании связей Fe—O, так и в слабых взаимодействиях с атомами углерода.

Известно несколько тетраэдрических высокоспиновых комплексов железа(II), преимущественно галогенидных и псевдогалогенидных (например, $[FeCl_4]^{2-}$, $[Fe(NCS)_4]^{2-}$).

Соединения рутения(II) и осмия(II). Химия рутения(II) и осмия(II) представлена комплексными соединениями, которые все без исключения диамагнитны, т.е. имеют низкоспиновую конфигурацию. Преобладают октаэдрические комплексы с координационным числом шесть (t_{2g}^6).

Розовые растворы, содержащие ионы $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$, получают восстановлением тетраоксида рутения металлическим свинцом:



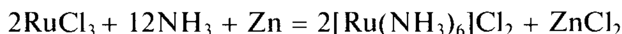
$$RuO_4 + 3Pb + 8H^+ + 20H_2O = 3[Pb(H_2O)_6]^{2+} + [Ru(H_2O)_6]^{2+}$$

Исходный тетраоксид рутения синтезируют взаимодействием диоксида рутения с периодатом натрия. Ионы свинца осаждают добавлением серной кислоты*.

Ион гексааквbooрутения(II) удалось выделить в твердом виде в форме тозилата (*п*-толуолсульфоната) с выходом 80 %. Он способен к реакциям замещения с участием хлорид-ионов, молекул ацетонитрила и диметилсульфоксида**. В инертной среде действием щелочи может быть осажден коричневый осадок гидроксида рутения(II), который практически не исследован. Ионы $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ — сильные восстановители, на воздухе они быстро окисляются до $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$, цвет раствора становится желтым. По этой причине соли рутения(II) с большинством неорганических кислот, анионы которых проявляют окислительные свойства, не получены. Обнаружено, что катион гексааквbooрутения(II) в водном растворе способен восстанавливать даже перхлорат — один из самых индифферентных ионов.

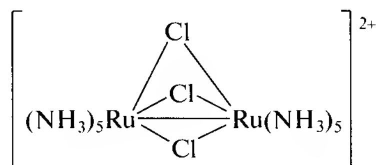
Интересным примером устойчивой соли рутения(II) является двойной сульфат $(NH_4)_2Ru(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ со структурой шенита, аналогичный соли Мора.

Оранжевый хлорид гексаамминрутения(II) $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ образуется при восстановлении трихлорида рутения цинковой пылью в аммиачном буферном растворе:



$$2RuCl_3 + 12NH_3 + Zn = 2[Ru(NH_3)_6]Cl_2 + ZnCl_2$$

В водном растворе соль $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ практически не гидролизуется из-за высокой инертности, но легко окисляется до $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ путем внешнесферного одноэлектронного переноса ($E°([Ru(NH_3)_6]^{3+}/[Ru(NH_3)_6]^{2+})$ = 0,24 В). При обработке $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ концентрированной соляной кислотой образуется ярко-синий раствор, содержащий биядерные кластеры:

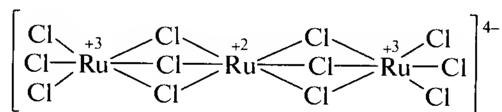


Оба атома рутения в катионе полностью идентичны, поэтому им приписывают дробную степень окисления 2,5. Это вещество предлагалось использовать в качестве краски рутениевой синей. Яркие «си́ни» образуются также при восстановлении коммерчески доступного «трихлорида рутения» цинком, амальгамой натрия, другими восстановителями. Они не являются индивидуальными соединениями, а содержат раз-

* *Bernhard P., Biner M., Ludi A.* // Polyhedron. — 1990. — V. 9. — P. 1095.

** *Aebischer N., Laurenczy G., Ludi A., Merbach A.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 2810.

личные комплексы рутения, часто смешанновалентные, например состава $[Ru_5Cl_{12}]^-$, $[Cl_3Ru^{+3}(\mu\text{-}Cl)_3Ru^{+2}(\mu\text{-}Cl)_3Ru^{+3}Cl_3]^{4-}$:

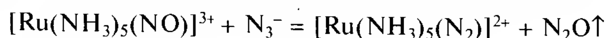


В химии рутения(II) большую роль играют нитрозокомплексы, содержащие устойчивую группировку $[Ru(NO)]^{3+}$. Их получают восстановлением соединений рутения(III). Так, при длительном пропускании NO через бесцветный раствор $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ происходит замещение с образованием нитрозопентааммина $[Ru(NH_3)_5(NO)]^{3+}$, о чем свидетельствует появление оранжевой окраски (в этом соединении лигандом выступает катион NO^+). При взаимодействии трихлорида рутения с нитритом калия в солянокислой среде образуются темно-красные ромбические кристаллы нитрозопентахлорорутената(III) калия*:



$$RuCl_3 + 2KNO_2 + 2HCl \overset{t}{=} K_2[Ru(NO)Cl_5] + NO_2\uparrow + H_2O$$

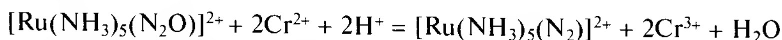
Доказательством степени окисления +2 атома рутения служит диамагнетизм соединения и линейная геометрия фрагмента Ru—N—O. При температуре <90 K получен метастабильный изомер с изогнутой связью Ru—N—O, представляющий собой комплекс $K_2[Ru^{+3}(NO)^0Cl_5^{-1}]$. К особенностям химии рутения и осмия в низких степенях окисления относится способность образовывать устойчивые комплексы с π-акцепторными лигандами, даже такими как оксид азота(II), оксид азота(I) и молекулярный азот (см. т. 2, с. 168). Синтез комплексов молекулярного азота обычно проводят, восстанавливая нитрозопентааммин азидом или гидразином:



$$[Ru(NH_3)_5(NO)]^{3+} + N_3^- = [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + N_2O\uparrow$$

Водный раствор комплекса имеет бледно-желтую окраску.

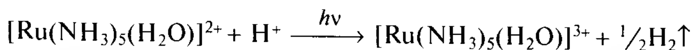
Другим методом синтеза служит восстановление N_2O, выступающего в роли лиганда:



$$[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+} + 2Cr^{2+} + 2H^+ = [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + 2Cr^{3+} + H_2O$$

Это пример реакции координированных лигандов (см. т. 3, кн. 1, гл. 1).

Фотохимическая активация аммиакатов, например путем облучения их ультрафиолетом, вызывает гидролиз или окисление воды:



$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + H^+ \xrightarrow{h\nu} [Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + {}^1\!/_2H_2\uparrow$$

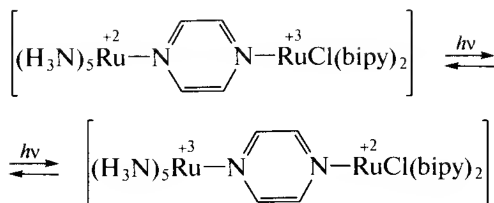
В случае лигандов, имеющих сопряженную π-систему, например ароматическое ядро, фотоактивация приводит к возбуждению, вызывающему переход электрона с t_{2g}-орбитали рутения на разрыхляющую π-орбиталь лиганда. Испуская фотон, комплекс возвращается в основное состояние. На этом основано использование бипиридильного комплекса $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, существующего в виде двух оптических изомеров**, в качестве сенсибилизатора при изучении различных фотохимических процессов, например радиолиза воды. Биядерные смешанновалентные комплексы рутения(II, III) с пиразином, выступающим в качестве мостикового лиганда, служат модельными системами для изучения внутримолекулярного электронного переноса, происходящего с участием ароматической π-системы лиганда***:

---

* *Bottomlly F.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1974. — P. 1600.

** *Noble B., Peacock R. D.* // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35. — P. 1616.

*** *Crutchley R. J.* // Adv. Inorg. Chem. — 1994. — V. 41. — P. 273; *Krausz E., Ferguson J.* // Progr. Inorg. Chem. — 1989. — V. 37. — P. 293.



Аналогичные комплексы с замещенными бипиридилами обладают интенсивной люминесценцией.

Исходным веществом для получения фосфиновых комплексов рутения(II) служит трихлорид. При кипячении его в спиртовом растворе с трифенилфосфином (PPh_3) образуется комплекс $RuCl_2(PPh_3)_2$, который может быть восстановлен тетрагидроборатом натрия до гидрида $RuH_2(PPh_3)_4$. Это вещество подобно пентаамминокомплексу способно обратимо присоединять молекулярный азот. Благодаря легкости образования гидридов и обратимости взаимодействия фосфиновые комплексы рутения находят широкое применение в качестве катализаторов гидрирования и гидроформилирования. Комплексы с хиральными фосфинами, такими как BINAP (2,2′-*бис*-(дифенилфосфино)-1,1′-динафтил), играют важную роль в асимметрическом катализе*.

Ацетат рутения(II) $Ru_2(CH_3COO)_4L_2$ представляет собой димер, построенный аналогично ацетату хрома(II). Это соединение обладает способностью поэтапного окисления без изменения строения кластера:



$$\overset{+2}{Ru_2}(CH_3COO)_4L_2 \xrightarrow{-e^-} [\overset{+2.+3}{Ru_2}(CH_3COO)_4L_2]^+ \xrightarrow{-e^-} [\overset{+3}{Ru_2}(CH_3COO)_4L_2]^{2+}$$

Смешанновалентный комплекс $[Ru_2(CH_3COO)_4]Cl$ образуется в виде коричневого осадка при длительном кипячении трихлорида рутения в уксусной кислоте с добавленным в нее уксусным ангидридом. Изучение его структуры показало, что расстояние Ru=Ru (0,225 нм) соответствует двойной связи металл—металл**, а магнитный момент отвечает наличию трех неспаренных электронов. Это может быть объяснено, если предположить, что π*- и δ*-молекулярные орбитали вырождены.

Химия осмия(II) ограничена в основном комплексами с π-акцепторными лигандами: цианидом, бипиридилом, фосфинами. Некоторые соединения по строению напоминают аналогичные комплексы рутения, но гораздо менее устойчивы. Восстановлением катиона пентаамминосмия(III) амальгамой цинка в водно-ацетоновом растворе получен катион $[Os(NH_3)_5O{=}C(CH_3)_2]^{2+}$. Из подобных комплексов могут быть синтезированы соединения молекулярного азота $[Os(NH_3)_5(N_2)]X_2$. Выпариванием растворов осмата $K_2[OsO_2(OH)_4]$ и цианида калия получены бесцветные кристаллы комплексного цианида $K_4[Os(CN)_6]$, изоструктурные желтой кровяной соли и тоже инертные***. Действием на них хлороводорода выделена в кристаллическом виде и сама кислота. В нейтральной и кислотной средах калийная соль легко окисляется до соединений, аналогичных берлинской лазури, а при температуре 430 °С разлагается на $Os(CN)_2$

---

* *Noyori R.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — V. 41. — P. 2008; *Knowles W.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — V. 41. — P. 1998.

** *Chakravarty A. R.* // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. — 1986. — V. 52. — P. 715.

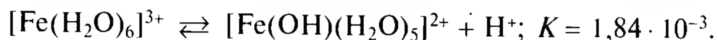
*** Сначала образуется комплекс $K_2[OsO_2(CN)_4]$, который при нагревании до 260 °С разлагается с образованием $K_4[Os(CN)_6]$, OsO_4, $(CN)_2$.

и KCN. Некоторое стабилизирующее действие оказывает на осмий и сульфит-ион, что доказывает возможность получения сульфитного комплекса состава $Na_4[Os(SO_3)_3]$ и даже вещества $OsSO_3$ неизвестного строения.

Соединения элементов в степени окисления +3

Соединения железа(III). Данная степень окисления наиболее устойчива для железа, независимо от кислотности среды. Ионы гексааквaжелеза(III) входят в состав некоторых кристаллогидратов, однако в растворах в заметной концентрации присутствуют лишь в сильнокислой (pH < 0) среде. Имея высокосимметричную конфигурацию $t_{2g}^3e_g^2$, в которой на каждой из пяти орбиталей находится по одному электрону, ион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ подобно изоэлектронному ему аквакатиону марганца(II) практически бесцветен (имеет едва заметную бледно-фиолетовую окраску) и отличается от него лишь более высокой степенью окисления комплексообразователя. Таким образом, соединения, в состав которых входит гексааквaион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (например, $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), не имеют интенсивной окраски. В то же время хорошо известно, что растворы, а зачастую и твердые препараты солей железа(III) окрашены в желтый или коричневый цвет. Это связано с протеканием гидролиза или вхождением аниона соли в координационную сферу металла.

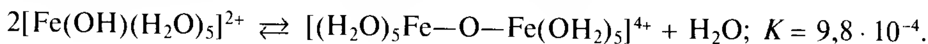
Гидролиз солей железа(III) — сложный и до конца не изученный процесс. На первой стадии происходит депротонирование одной из молекул воды:



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+;\ K = 1{,}84 \cdot 10^{-3}.$$

Появление гидроксильной группы в координационной сфере атома железа приводит к настолько сильному смещению полосы переноса заряда в сторону больших длин волн, что ее край захватывает видимую область спектра, приводя к появлению типичной для соединений железа(III) желтой окраски.

На второй стадии поликонденсации образовавшиеся гидроксокомплексы объединяются в диамагнитные димеры*, содержащие оксомостик, который оказывается предпочтительнее двух μ-OH-групп:



$$2[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftarrows [(H_2O)_5Fe\text{—}O\text{—}Fe(OH_2)_5]^{4+} + H_2O;\ K = 9{,}8 \cdot 10^{-4}.$$

На дальнейших стадиях частицы еще более усложняются.

При хранении на воздухе раствора хлорида железа(III) в пиридине были получены кристаллы $(Hpy)[Fe_{17}O_{16}(OH)_{12}(py)_{12}Cl_4]Cl_4$**. В этом соединении центральный атом железа, расположенный внутри тетраэдра из атомов кислорода, соединен кислородными мостиками с двенадцатью атомами железа, находящимися в октаэдрическом окружении, и дополнен еще четырьмя атомами железа из внешнего слоя полиоксоаниона, которые соединены с атомами хлора. Строение ядра этого «кластера» очень напоминает фрагмент структуры магнетита, поэтому неудивительно, что вещество обладает ферромагнетизмом. Такие молекулярные магниты являются перспективными материалами для хранения информации.

---

* Недавно такой ион удалось выделить в виде соли состава $[(H_2O)_5Fe\text{—}O\text{—}Fe(OH_2)_5](NO_3)_4 \cdot 2$(18-краун-6), стабилизированной краун-эфиром; угол Fe—O—Fe составляет 170°; см.: *Junk P. C., McCool B. J., Moubaraki B.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1999. — V. 38. — P. 2224.

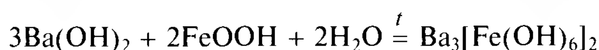
** *Powell G. W., Lancashire H. N., Brechin E. K.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. — V. 43. — P. 5772.

В качестве мостиковых лигандов наряду с OH-группами могут выступать и алкоксиды OR. Так, взаимодействием хлорацетата $[Fe_3O(CH_2ClCOO)_6(H_2O)_3](NO_3)$ с нитратом железа(III) в метаноле получены золотисто-желтые кристаллы декамера $[Fe(OCH_3)_2(CH_2ClCOO)]_{10}$, в котором атомы железа(III) объединены в цикл группами μ_2-(OCH_3) и η_2-(OOC—CH_2Cl)*[1].

Коллоидные частицы гидроксида железа(III) начинают образовываться при pH ≈ 2. Таким образом, многие растворы солей железа(III) при pH > 1 представляют собой золи гидроксида железа(III) — при прохождении через них света можно наблюдать его рассеяние. При усилении гидролиза гидроксид железа(III) выпадает в форме аморфного желто-коричневого геля переменного состава $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, который со временем кристаллизуется.

Бурые осадки, образующиеся при действии щелочей и аммиака на водные растворы солей железа(III), также представляют собой гели $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (x = 1 – 5) или аморфные порошки (ферригидрит $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$). При старении они переходят в оксогидроксид FeOOH. Истинный гидроксид железа(III) $Fe(OH)_3$ может быть получен сливанием растворов соли железа(III) и аммиака при температуре не выше 2 °C, а также при окислении раствора железного купороса $FeSO_4$ пероксокомплексом кобальта(III) $[Co_2(en)_2(dien)_2(O_2)](ClO_4)_4$*[2]. Недавно кристаллический гидроксид $Fe(OH)_3(H_2O)_{1/4}$ был обнаружен в Австралии в виде минерала, названного берналитом*[3]. Он построен из октаэдров $[FeO_6]$, соединенных вершинами в трехмерный каркас, в пустотах которого размещены молекулы воды (рис. 6.25). Оксогидроксид FeOOH существует в виде пяти кристаллических модификаций. Наиболее устойчив ромбический α-FeOOH (минерал гетит желтого цвета, аналог диаспора AlOOH). Именно он является конечным продуктом старения гелей и золей аморфного гидроксида железа(III). Тетрагональная β-модификация образуется в виде оранжево-желтого осадка при окислении воздухом растворов хлорида железа(II), нагретых до 60 °C*[4]. Она имеет структуру α-MnO_2 и устойчива только в присутствии примесных ионов, занимающих пустоты каркаса. Красно-коричневый γ-FeOOH (минерал лепидокрокит) образуется при ржавлении железа. Синтетически его получают окислением $Fe(OH)_2$ нитритом (60 °C); он изоморфен бемиту, при нагревании в автоклаве до 115 °C переходит в α-форму. Темно-коричневый тригональный δ-FeOOH (минерал фероксигит) может быть получен при быстром окислении гидроксида железа(II) пероксидом водорода. В отличие от остальных форм оксогидроксида он ферромагнитен. Все модификации построены из цепей или слоев октаэдров $[FeO_6]$, соединенных друг с другом общими ребрами. Полученный при высоком давлении ε-FeOOH имеет искаженную структуру типа рутила. Синтетический гетит, используемый в качестве желтого пигмента в производстве красок и эмалей, получают окислением металлического железа, погруженного в раствор соли железа(II), кислородом воздуха или ароматическими нитросоединениями.

Гидроксид железа(III) относят к слабым ($K_b \sim 10^{-11}$) амфотерным основаниям с преобладающими основными свойствами. Он легко растворим в кислотах с образованием растворов солей железа(III); с концентрированными растворами щелочей при pH > 14 дает бесцветные гидроксоферраты(III):



$$3Ba(OH)_2 + 2FeOOH + 2H_2O \overset{t}{=} Ba_3[Fe(OH)_6]_2$$

---

*[1] *Taft K. L., Lippard S. J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — V. 112. — P. 9629.

*[2] *Au-Yeung S. C. F., Denes G., Greedan J. E.* // Inorg. Chem. — 1984. — V. 23. — P. 1513.

*[3] *Birch W. D., Pring A., Reller A., Schmalle H. W.* // American Mineralogist. — 1993. — V. 78. — P. 827.

*[4] *Чалый В. П.* Гидроокиси металлов. — Киев: Наук. думка, 1972.

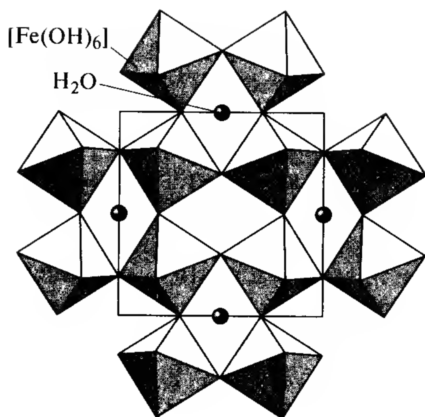
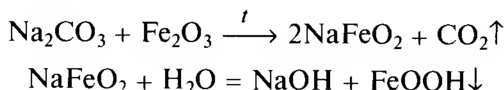


Рис. 6.25. Структура минерала берналита $Fe(OH)_3(H_2O)_{1/4}$

Ионы $[Fe(OH)_6]^{3-}$ существуют только в сильнощелочной среде, а при разбавлении раствора гидролизуются, выделяя оксогидроксид.

Гидротермальный синтез приводит к образованию оксогидроксоферратов(II,III), например $Ba_4Fe_9O_{14}(OH)_6$*, а твердофазный синтез — ферритов (ферратов(III)), например $BaFe_2O_4$, $BaFe_4O_7$, $BaFe_{12}O_{19}$. Многие из них являются ферримагнетиками и находят применение в радиоэлектронике и вычислительной технике. Кубические ферриты со структурой шпинели $M^{+2}Fe_2O_4$ (M = Co, Ni, Mn, Cu, Mg) представляют собой магнитомягкие материалы, т. е. обладают высокой магнитной проницаемостью, что позволяет им намагничиваться в слабых магнитных полях. Из них изготавливают сердечники трансформаторов, запоминающие устройства, элементы памяти. Гексагональные ферриты («гексаферриты») $PbFe_{12}O_{19}$ (минерал магнетоплюмбит) и $BaFe_{12}O_{19}$ служат важными компонентами постоянных магнитов, так как характеризуются высокими значениями намагниченности насыщения, коэрцитивной силы, остаточной намагниченности; они представляют собой магнитожесткие материалы. Ферриты редкоземельных элементов $M_3^{+3}Fe_5O_{12}$ (M = Y, Sm — Lu) — это синтетические гранаты. Из них наиболее важен железоиттриевый гранат, ферримагнетик с температурой Кюри 283 °С. Он используется в магнитозапоминающих устройствах, микроволновой и телевизионной аппаратуре. Порошки ферритов получают спеканием смесей оксидов и карбонатов металлов, совместным упариванием растворов солей, соосаждением гидроксидов с последующим их разложением. В технике их используют в основном в виде монокристаллов или пленок**. Ферриты двух- и трехзарядных катионов термически устойчивы на воздухе, не растворимы в воде, но разлагаются кислотами. Ферриты щелочных металлов (например, $Na_4Fe_{12}O_{20}$, $Na_3Fe_5O_9$, $NaFeO_2$, $Na_4Fe_2O_5$, $Na_{14}Fe_6O_{16}$, Na_3FeO_3, $Na_8Fe_2O_7$, Na_5FeO_4) по строению напоминают силикаты — в них присутствуют либо изолированные, либо объединенные друг с другом общими вершинами тетраэдры $[FeO_4]$ (рис. 6.26)***. Эти вещества разлагаются водой до гидратированного оксида, что было положено в основу ферритного способа производства гидроксида натрия, предложенного алхимиками и осуществляемого путем сплавления соды с гематитом и последующего гидролиза феррита:



$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow{t} 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow$$
$$NaFeO_2 + H_2O = NaOH + FeOOH\downarrow$$

---

* *Kitahama K., Kiriyama R.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1976. — V. 49. — P. 2748.

** *Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. — М.: Металлургия, 1979.

*** *Sobotka B. M., Moller A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2003. — Bd. 629. — S. 2063.

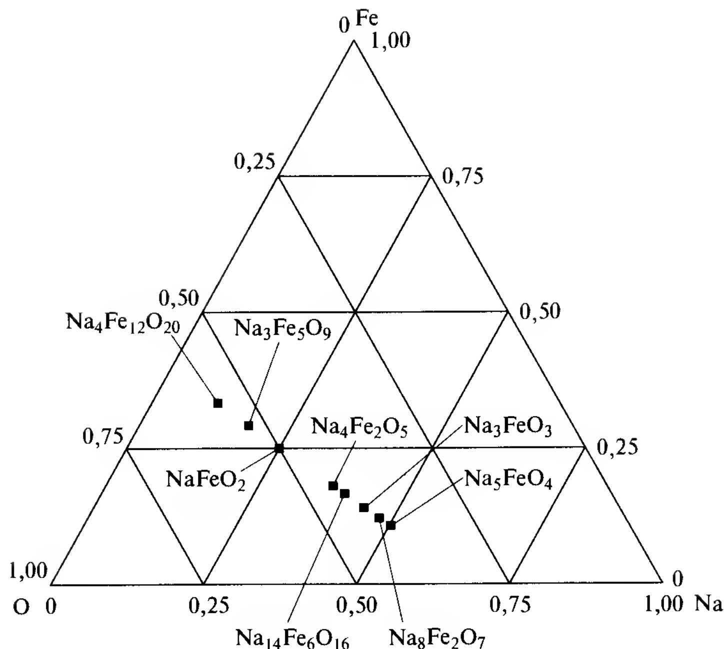


Рис. 6.26. Оксоферраты(III) в системе Na—Fe—O

Гидроксид железа(III) в водных растворах устойчив как к окислению, так и к восстановлению. Сильные окислители (бром, гипохлорит) способны перевести его в ферраты(VI).

В степени окисления +3 железо образует соли практически со всеми кислотами. Сульфат железа(III) кристаллизуется из водных растворов в виде различных гидратов, содержащих до десяти молекул воды. При осторожном нагревании они дегидратируются, превращаясь в безводную соль $Fe_2(SO_4)_3$, которая разлагается на гематит и серный ангидрид при температуре 650 °С. Основный сульфат $Fe(OH)SO_4$ рассмотрен при описании железного купороса. Подобно многим другим солям трехзарядных катионов сульфат железа(III) образует квасцы $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, кристаллизующиеся в форме красивых бледно-фиолетовых октаэдров. Квасцы получают окислением водного раствора сульфата железа(II) азотной кислотой с последующим добавлением сульфата калия. При кипячении раствора они гидролизуются, превращаясь в осно́вный сульфат $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (существует в природе в виде минерала ярозита) и оксосульфат $K_5Fe_3O(SO_4)_6(H_2O)_{10}$ — соль Маусшена, анион которой по строению напоминает оксоацетаты $[M_3O(CH_3COO)_6]^+$. Благодаря способности гидролизоваться сульфат железа(III) наряду с алюмокалиевыми квасцами используют в качестве флокулянта при очистке питьевой воды. Образующиеся при его гидролизе хлопья гидроксида адсорбируют многие примеси.

Нитрат железа(III) проще всего получать взаимодействием железа с 50%-й азотной кислотой. Соль кристаллизуется в виде бледно-лиловых кристаллов, представляющих собой нонагидрат. При слабом нагревании она плавится в своей кристаллизационной воде, а при температуре 125 °С расплав закипает с разложением. Безводный

нитрат получают взаимодействием металла с диоксидом азота*[1]. При нагревании смеси $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $CsNO_3$ на воздухе при 120 °С получены светло-коричневые гигроскопичные кристаллы нитратного комплекса $Cs[Fe(NO_3)_4]$, в котором атом железа координирован четырьмя бидентатными нитратными группами, т.е. имеет координационное число восемь*[2].

При добавлении к раствору соли железа(III) гидрофосфата натрия выпадает бледно-желтый осадок среднего фосфата $FePO_4$, не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в соляной, а также в растворе дигидрофосфата. Известно множество кислых и смешанных солей, например $Fe(H_3O)(HPO_4)_2$, $(H_3O)Fe_3(HPO_4)_2(H_2PO_4)_6(H_2O)_4$. При действии на соли железа(III) раствором среднего фосфата натрия образуются осно́вные соли $Fe_4(PO_4)_3(OH)_3$, $NaFe_3(OH)_4(PO_4)_2$, $Fe_3(OH)_3(PO_4)_2$. Образованием фосфатных комплексов, например $[Fe(PO_4)_3]^{6-}$, объясняется обесцвечивание растворов хлорида железа(III) при добавлении фосфорной кислоты.

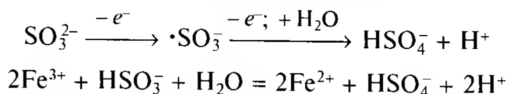
Считается, что при взаимодействии солей железа(III) с растворами карбонатов, сульфитов, сульфидов и силикатов происходит выпадение осадка гидроксида вследствие взаимно усиливающегося гидролиза:



$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + xH_2O = Fe_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 3CO_2\uparrow + 3Na_2SO_4$$

Карбонат и сульфит железа(III) как средние соли не существуют, однако рыхлая структура образующегося осадка безусловно включает и анионы, содержащиеся в растворе. В избытке сульфит-ионов происходит образование комплексного иона*[3] $[Fe(SO_3)_6]^{9-}$.

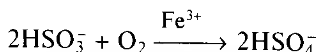
Ионы Fe^{3+} постепенно окисляют сульфит. Механизм реакции включает образование соли $Fe^{+3}(HSO_3^-)_3$ и два последовательных одноэлектронных переноса*[4]:



$$SO_3^{2-} \xrightarrow{-e^-} {\cdot}SO_3^- \xrightarrow{-e^-;\ +H_2O} HSO_4^- + H^+$$

$$2Fe^{3+} + HSO_3^- + H_2O = 2Fe^{2+} + HSO_4^- + 2H^+$$

Если реакция происходит на воздухе, то железо(III) выполняет роль катализатора окисления:



$$2HSO_3^- + O_2 \xrightarrow{Fe^{3+}} 2HSO_4^-$$

Описаны минерал шегренит $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ и фаза оксокарбоната $Fe_2O_2CO_3$*[5]. Реакция с силикатом натрия, по-видимому, приводит к образованию гидроксосиликатов, например $Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$ — минерала ферripирофиллита.

При действии на раствор соли железа ацетатом натрия возникает темно-бурое окрашивание, обусловленное вхождением ацетат-ионов в координационную сферу железа. Из таких растворов со временем кристаллизуются оксоацетаты состава $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]X$, где X — анион, присутствующий в растворе, например ацетат или хлорид*[6]. Строение катиона типично для трехвалентных металлов и было описано ранее. При кипячении раствора выпадает аморфный бурый осадок оксогидроксосоли неизвестного состава.

---

*[1] *Blackwell L.J., Nunn E.K., Wallwork S.C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1975. — P. 2068.

*[2] *Федорова А.А., Чижов П.С., Морозов И.В., Троянов С.И.* // Журн. неорган. химии. — 2002. — Т. 47. — С. 2007.

*[3] *Larsson L. O., Niinistoe L.* // Acta Chem. Scand. — 1973. — V. 27. — P. 859.

*[4] *Brandt C., Fabian I., van Eldik R.* // Inorg. Chem. — 1994. — V. 33. — P. 687.

*[5] *Erdos V.* // Altorfer, Werkstoffe und Korrosion. — 1976. — Bd. 27. — S. 304.

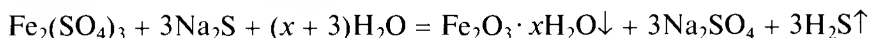
*[6] *Шоба С. Г., Кадельник И. Г., Гданец М.* // Журн. структ. химии. — 1998. — Т. 39. — С. 917.

Взаимодействие ионов железа(III) с сульфид-ионами зависит от кислотности среды. В кислом и нейтральном растворах протекает окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся помутнением раствора вследствие образования серы. Это, например, имеет место при действии на сульфат железа(III) сульфидом аммония при pH, близком к нейтральному, или сероводородом:



$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S\downarrow$$

В щелочных растворах окислительная активность железа(III) понижается, поэтому реакция с сульфидами щелочных металлов, растворы которых имеют сильнощелочную среду вследствие гидролиза, протекает преимущественно с выпадением осадка гидроксида*:

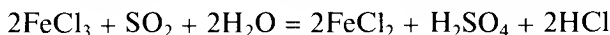


$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2S + (x + 3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

Ион Fe^{3+}, таким образом, является слабым окислителем. Он вступает в реакции лишь с сильными восстановителями, такими как сероводород, соли олова(II), гидразин, гидроксиламин, иодид:



$$4FeCl_3 + 2NH_3OHCl = 4FeCl_2 + N_2O\uparrow + 6HCl + H_2O$$



$$2FeCl_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Реакции с сероводородом, сернистым газом и иодидом протекают только в кислой среде, так как окислительные свойства катионов переходных металлов усиливаются при понижении pH.

Для железа(III), как и для изоэлектронного ему марганца(II), характерно образование высокоспиновых октаэдрических комплексов, обсуждавшихся ранее на примере акваиона. Замещение молекул воды в координационной сфере железа на гидроксогруппы, как было указано выше, приводит к смещению полосы переноса заряда в видимую область и возникновению желтой окраски. В присутствии роданид-ионов такое замещение сопровождается мгновенным окрашиванием раствора в кроваво-красный цвет:



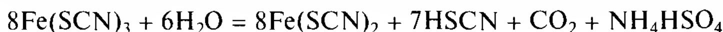
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- = [Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+} + H_2O;\ K = 1{,}1 \cdot 10^3$$

и служит качественной реакцией на ион Fe^{3+}. При достаточном количестве ионов тиоцианата возможно образование как нейтральной соли, выделенной в твердом виде в форме гидратов $[Fe_2(SCN)_6(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ и $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$**, так и анионных комплексов вплоть до $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Средняя соль

---

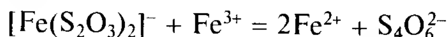
* Реакция протекает через стадию образования неустойчивого сульфида железа(III) $Fe_2S_3 \cdot nH_2O$, который может быть осажден в виде черного порошка при температуре ниже 0 °C. Это же вещество образуется при пропускании H_2S через суспензию $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ при температуре 0 °C. На воздухе оно разлагается, реагируя с собственной кристаллизационной водой и окисляясь до серы. Доказательством наличия железа(III) служит реакция порошка с аммиачным раствором гидроксида цинка, приводящая к бурому осадку $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ и белому ZnS; см.: *Rodt V.* // Z. Angew. Chem. — 1916. — Bd. 21. — S. 422.

** В воде соль легко гидролизуется, поэтому ее синтез проводят в эфире, смешивая эфирный раствор роданида натрия и суспензию соли железа(III). При испарении эфира выделяются красно-коричневые, почти черные кристаллы. Их водные растворы постепенно обесцвечиваются:



$$8Fe(SCN)_3 + 6H_2O = 8Fe(SCN)_2 + 7HSCN + CO_2 + NH_4HSO_4$$

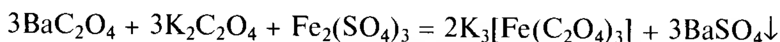
растворима не только в воде, но и в органических растворителях, даже таких малополярных, как эфир. Это позволяет предположить значительную долю ковалентности связи атома металла с кислотным остатком. Ярко-красные кристаллы $K_3[Fe(SCN)_6]$ получают взаимодействием оксогидроксида железа с роданистой кислотой и избытком роданида калия. В водном растворе один из роданид-ионов в координационной сфере железа замещается на молекулу воды. Тиосульфат натрия образует с железом(III) фиолетово-красные растворы, которые легко разлагаются и обесцвечиваются:



$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

Аммиакаты железа(III), например $[Fe(NH_3)_6]Br_3$, образующийся при взаимодействии твердого безводного бромида железа(III) с газообразным NH_3, существуют только в неводных средах, поэтому для осаждения гидроксида железа(III) удобно использовать водный раствор аммиака.

Ацетилацетонат железа(III) $Fe(acac)_3$ выпадает в виде красного осадка при действии на соли железа(III) ацетилацетонатом щелочного металла. Из эфира или бензола он кристаллизуется в форме призм. Вещество имеет молекулярное строение. Другим примером комплекса с хелатирующими лигандами служит оксалат $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$, выделяющийся в виде красивых светло-зеленых кристаллов из раствора оксалата бария, содержащего сульфат железа(III) и оксалат калия:



$$3BaC_2O_4 + 3K_2C_2O_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 2K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3BaSO_4\downarrow$$

На свету вещество желтеет вследствие внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения:



$$2K_3[Fe(C_2O_4)_3] \xrightarrow{h\nu} 2K_2[Fe(C_2O_4)_2] + K_2C_2O_4 + 2CO_2\uparrow$$

Взаимодействие хлорида железа(III) и этилата натрия в этанольно-толуольном растворе приводит к образованию оранжевого оксоалкоксида состава $Fe_5O(OC_2H_5)_{13}$. Этилат титана способен перевести его в нерастворимый полимерный комплекс $Fe(OC_2H_5)_3$*.

Низкоспиновые комплексы железа(III) известны лишь с лигандами сильного поля. Все они рассмотрены при описании свойств соединений железа(III). Тетраэдрические комплексы $[FeX_4]^-$ формируются главным образом с объемными анионными лигандами, например хлоридом и бромидом.

Соединения рутения(III) и осмия(III). Рутений и осмий в степени окисления +3 образуют в основном комплексные соединения. Преобладают октаэдрические комплексы, все без исключения — низкоспиновые. Если для соединений платиновых металлов 8-й группы в степени окисления +2 характерна стабилизация π-акцепторными лигандами, то соединения рутения(III) и осмия(III) образуют устойчивые комплексы с π-донорами (галогениды) и хелатирующими σ-донорами. К настоящему времени не известно ни одной соли, содержащей гексааквaион $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$, но косвенно получены доказательства его существования в растворах, образовавшихся при окислении ак-

---

* *Seisenbaeva G.A., Gohil S., Suslova E.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. — 2005. — V. 358. — P. 3506.

вакомплексов рутения(II), или в восстановленных растворах перхлората рутения(IV). В справочной литературе упоминается нитрат $Ru(NO_3)_3$* без указания метода синтеза и свойств.

Недавно получены циклогексафосфат $Ru_2P_6O_{18}$ и метафосфат $Ru(PO_3)_3$**; в структуре последнего фосфоркислородные тетраэдры соединены вершинами в длинные изогнутые цепи, между которыми расположены ионы рутения (рис. 6.27).

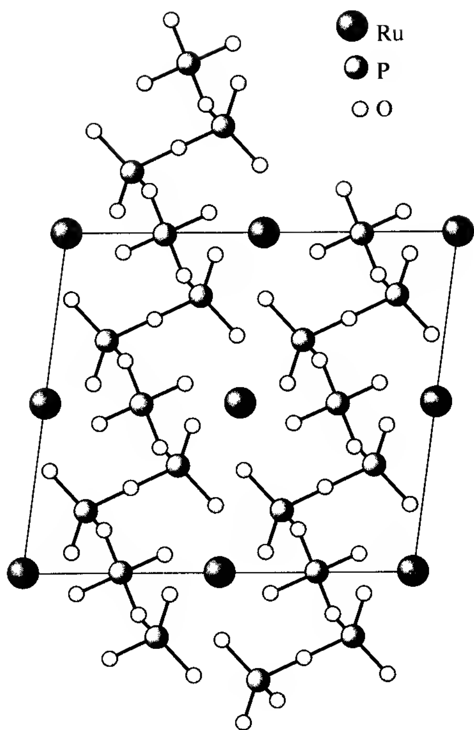


Рис. 6.27. Проекция кристаллической структуры $Ru(PO_3)_3$ вдоль направления *b* элементарной ячейки

Степень окисления +3 для рутения наиболее устойчива. Химия рутения(III) во многом напоминает химию платиновых металлов 9-й группы — родия и иридия. Исходным веществом для многих синтезов служит гидрат трихлорида рутения $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ($x \approx 3$), образующийся при упаривании раствора тетраоксида рутения в концентрированной соляной кислоте. Этот темно-красный гигроскопичный порошок на самом деле представляет собой смесь различных галогенидных комплексов, в большинстве из которых рутений находится в степени окисления +4! Доказано присутствие в нем, по крайней мере, двух индивидуальных веществ: $H_3[Cl_3Ru(\mu_2\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}O)RuCl_3]$ и $H_2[Cl_3Ru(\mu_2\text{-}OH)_3RuCl_3]$. Тем не менее в научной литературе и в каталогах реактивов эту смесь принято называть гидратом хлорида рутения(III). Среди истинных соединений рутения(III) важное место занимают галогенидные комплексы, например $Na_2[RuCl_5(H_2O)]$, образуемый при кипячении солянокислого раствора «$RuCl_3 \cdot xH_2O$» с добавленным в него хлоридом натрия.

Гексахлорорутенат-ионы $[RuCl_6]^{3-}$ устойчивы лишь в концентрированных солянокислых растворах, при разбавлении которых происходит последовательное замещение ионов хлора на молекулы воды, которое замедляется по мере уменьшения количества атомов хлора в координационной сфере металла***. Препаративный синтез пентахлороакварутената(III) калия осуществляют путем восстановления спиртом раствора тетраоксида рутения в соляной кислоте. Действием на выделившиеся красные кристаллы $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ хлороводородом получен гексахлорорутенат $K_3[RuCl_6]$.

---

* По-видимому, это оранжевое соединение представляет собой смесь нитрозокомплексов рутения(II), содержащих устойчивую группировку $[Ru(NO)]^{3+}$. При взаимодействии рутения с N_2O_4 также образуется нитрозокомплекс $Ru^{+2}(NO^+)(NO_3^-)_3$. Нитратные лиганды лабильны и в растворе замещаются на молекулы воды.

** *Imoto H., Fukuoka H., Tsunesawa S.* // Inorg. Chem. — 1997. — V. 36. — P. 4172; *Fukuoka H., Imoto H., Saito I.* // J. Solid State. — 1995. — V. 119. — P. 107.

*** *Ramachandraiah G.* // Polyhedron. — 1992. — V. 11. — P. 3075.

При действии на водный раствор трихлорида рутения избытком щавелевой кислоты удается выделить кислоту $H_3[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 2{,}5H_2O$ в виде темно-зеленых кристаллов, хорошо растворимых в воде. При пропускании NO зеленый раствор кислоты становится вишневым из-за образования нитрозокомплекса $H_2[Ru(NO)(C_2O_4)_2]$. *Трис*-(оксалато)рутенат(III) калия $K_3[Ru(C_2O_4)_3]$ получают действием на раствор трихлорида рутения оксалатом калия. В водном растворе на свету соль окисляется кислородом воздуха в коричневый оксалатный комплекс рутения(IV), процесс можно ускорить добавлением пероксида водорода:

$$4K_3[Ru(C_2O_4)_3] + O_2 + 2H_2O = 4K_2[Ru(C_2O_4)_3] + 4KOH$$

Сильные окислители, например гипохлорит, разрушают комплекс, окисляя его до RuO_4.

При взаимодействии аммиака с «$RuCl_3 \cdot xH_2O$», предварительно растворенным в соляной кислоте и прокипяченным с этанолом, образуются пурпурно-красные кристаллы соли $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$, используемые в качестве индикатора при окислительно-восстановительном титровании под названием «рутениевый красный». Вещество представляет собой трехъядерный комплекс, содержащий атомы рутения в двух степенях окисления:

$$\left[\begin{array}{ccccccc} & H_3N\ \ NH_3 & & H_3N\ \ NH_3 & & H_3N\ \ NH_3 & \\ H_3N & \overset{+3}{Ru} & —O— & \overset{+4}{Ru} & —O— & \overset{+3}{Ru} & —NH_3 \\ & H_3N\ \ NH_3 & & H_3N\ \ NH_3 & & H_3N\ \ NH_3 & \end{array}\right]^{6+}$$

Гексаамминокомплексы рутения(III) удается получить окислением $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, например с использованием солей церия(IV) в качестве окислителя*.

Оксоацетат рутения(III) $[Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3](CH_3COO)$ построен аналогично оксокарбоксилатам других трехвалентных металлов. Он образуется в виде темно-зеленого осадка при взаимодействии ацетата натрия с «$RuCl_3 \cdot xH_2O$» в уксуснокислоспиртовом растворе. При длительном нагревании образуется описанный выше смешанновалентный комплекс, содержащий Ru(II), $[Ru_2(CH_3COO)_4]Cl$.

Ацетилацетонат $Ru(acac)_3$ синтезируют действием на «$RuCl_3 \cdot xH_2O$» натриевой соли ацетилацетона в водно-спиртовом растворе. Высокая летучесть делает его удобным предшественником для получения пленок рутения.

Соединения осмия(III) в целом менее устойчивы и изучены гораздо хуже соединений рутения(III). При восстановлении осматов(VI) концентрированной HCl образуются разнообразные хлоридные комплексы, в присутствии ионов калия могут быть выделены красные кристаллы $K_3[OsCl_6]$. Действием на это соединение ацетилацетоном получен ацетилацетонат $Os(acac)_3$. Желтый аммиакат $[Os(NH_3)_6]Cl_3$ синтезирован восстановлением гексахлороосмата(VI) калия аммиаком при повышенном давлении или цинковой пылью с последующим добавлением аммиака. Вещество разлагается на влажном воздухе и в воде.

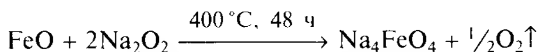
Соединения элементов в высоких степенях окисления

Соединения железа. Соединения в степенях окисления +4, +5, +6 представлены преимущественно ферратами, содержащими тетраэдрические ионы FeO_4^{n-}, где $n = 2—4$. С увеличением степени окисления железа происходит упрочнение

* *Bendix J., Steenberg P., Sotofle I.* // Inorg. Chem. — 2003. — V. 42. — P. 4510.

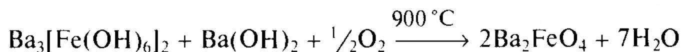
связи Fe—O за счет усиления π-связывания. Это приводит к последовательному уменьшению ее длины в ряду FeO_4^{5-} (0,189 нм), FeO_4^{4-} (0,181 нм), FeO_4^{3-} (0,172 нм) и FeO_4^{2-} (0,165 нм). Интересно, что в феррате(IV), имеющем электронную конфигурацию d^4, обнаружено искажение тетраэдра, вызванное эффектом Яна—Теллера*[1].

Черные порошки ферратов(IV) получают окислением оксида железа(II) пероксидом натрия в инертной атмосфере:



$$FeO + 2Na_2O_2 \xrightarrow{400\,°C,\ 48\ ч} Na_4FeO_4 + {}^1/_2O_2\uparrow$$

или спеканием гидроксоферратов(III) с щелочью в атмосфере кислорода:



$$Ba_3[Fe(OH)_6]_2 + Ba(OH)_2 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{900\,°C} 2Ba_2FeO_4 + 7H_2O$$

Соединения щелочноземельных металлов M_2FeO_4 имеют структуру шпинели; описаны также соединения $M^{+2}FeO_3$ со структурой перовскита. В воде все они диспропорционируют на ферраты(VI) и гидроксид железа(III):



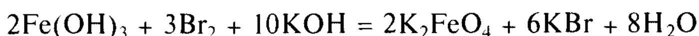
$$3Na_4FeO_4 + (5 + x)H_2O = Na_2FeO_4 + Fe_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 10NaOH$$

Известно небольшое число комплексов железа(IV), например катион $[Fe(bipy)_3]^+$ — продукт анодного окисления *трис*-бипиридильного комплекса железа(III) и комплекс с 1,2-*бис*-(дифениларсин)этаном (diars) $[Fe(diars)_2Br_2]^{2+}$, образующийся при окислении $[Fe(diars)_2Br_2]^+$ азотной кислотой; оба низкоспиновые с конфигурацией t_{2g}^4. Оксокомплексы железа(IV) служат интермедиатами при окислительном фосфорилировании.

Окислением комплекса железа(II) $[Fe(tpen)]^{2+}$ с N,N,N,N-*тетракис*-(2-пиридилметил)этан-1,2-диамином (tpen) пероксокислотой получен зеленый комплекс $[O{=}Fe^{+4}(tpen)]^{2+}$, устойчивый в водном растворе*[2].

Ферраты(V) получают сплавлением ферратов(VI) с щелочью при температуре 700 °C или окислением ферратов(III) пероксидом калия (молярное отношение $[KFeO_2] : [K_2O_2] = 1{,}00 : 1{,}72$) при температуре 350 °C в течение 5 сут*[3]. В растворе низкие концентрации иона FeO_4^{3-} удается поддерживать импульсным радиолизом ферратов(VI)*[4]. Известны случаи октаэдрической геометрии, например La_2LiFeO_6 со структурой перовскита. Водой твердые ферраты(V) разлагаются подобно ферратам(IV). Координационная химия железа(V) представлена несколькими комплексами с порфиринами.

Среди соединений железа в высшей степени окисления в водной среде (pH > 8) устойчив лишь феррат(VI), образующий красно-фиолетовые растворы. Ферраты получают окислением гидроксида железа(III) гипохлоритом, бромом или хлором в щелочной среде:



$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

---

*[1] Аналогичное явление наблюдается и в изоэлектронном ему ионе MnO_4^{3-}; см.: *Weller M.T., Hector A.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2000. — V. 39. — P. 4162.

*[2] *Martinho M., Banse F., Bartoli J.-F.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 9592.

*[3] *Hoppe R., Mader K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1990. — Bd. 586. — S. 115.

*[4] *Rush J.D., Bielski B.H.J.* // Inorg. Chem. — 1989. — V. 28. — P. 3947.

а также анодным окислением железа или сплавлением железных стружек с селитрой.

Твердые ферраты(VI) термически менее устойчивы, чем ферраты(V) и ферраты(IV), поэтому при сильном нагревании они восстанавливаются:



$$2K_2FeO_4 \xrightarrow{700\,^{\circ}C} K_3FeO_4 + KFeO_2 + O_2\uparrow$$

При более высокой температуре феррат(V) распадается на феррит, оксид калия и кислород.

Тетраэдрические ионы FeO_4^{n-} благодаря высокой симметрии вполне устойчивы, но их протонированные формы, образующиеся при взаимодействии с молекулами воды, например:

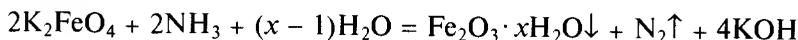


$$FeO_4^{3-} + H^+ \rightleftarrows HFeO_4^{2-};\ K = 1{,}26 \cdot 10^{10}$$

распадаются практически мгновенно. Поскольку протонирование облегчается с увеличением заряда аниона, устойчивость феррат-ионов в водных растворах возрастает в ряду $FeO_4^{4-} < FeO_4^{3-} < FeO_4^{2-}$.

При введении в раствор феррата(VI) ионов бария выпадает красный осадок $BaFeO_4 \cdot H_2O$, который при слабом нагревании обезвоживается.

Ферраты — сильные окислители, особенно в кислой среде. Даже на холоду они окисляют аммиак, гидразин и метилгидразин до азота, превращаясь в соединения железа(III), а при избытке гидразина и его производных — и в соли железа(II):

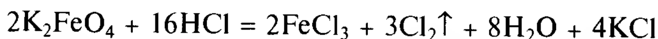


$$2K_2FeO_4 + 2NH_3 + (x-1)H_2O = Fe_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + N_2\uparrow + 4KOH$$



$$K_2FeO_4 + CH_3{-}NHNH_2 + 2H_2SO_4 = FeSO_4 + CH_3OH + N_2\uparrow + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Концентрированная соляная кислота реагирует с ферратами с выделением хлора, сернистый газ превращается в сульфаты, соли марганца(II) — в перманганаты:



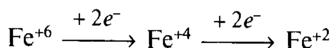
$$2K_2FeO_4 + 16HCl = 2FeCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O + 4KCl$$

Водные растворы ферратов со временем разлагаются, выделяя кислород. Процесс сильно ускоряется даже при слабом подкислении:



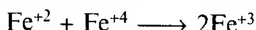
$$4K_2FeO_4 + 10H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 10H_2O$$

Изучение механизма окисления ферратом(VI) сульфита, тиосульфата, селенита показало, что процесс происходит в две стадии, каждая из которых представляет собой двухэлектронный перенос, выражающийся в переходе атома кислорода от окислителя к восстановителю (пример такого процесса приведен в т. 2, с. 318):



$$Fe^{+6} \xrightarrow{+2e^-} Fe^{+4} \xrightarrow{+2e^-} Fe^{+2}$$

Железо(III) образуется в результате сопропорционирования*:



$$Fe^{+2} + Fe^{+4} \longrightarrow 2Fe^{+3}$$

Ферраты(VI) изоморфны сульфатам и хроматам(VI).

---

* *Johnson M.D.* // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35. — P. 6795; 1992. — V. 31. — P. 5140.

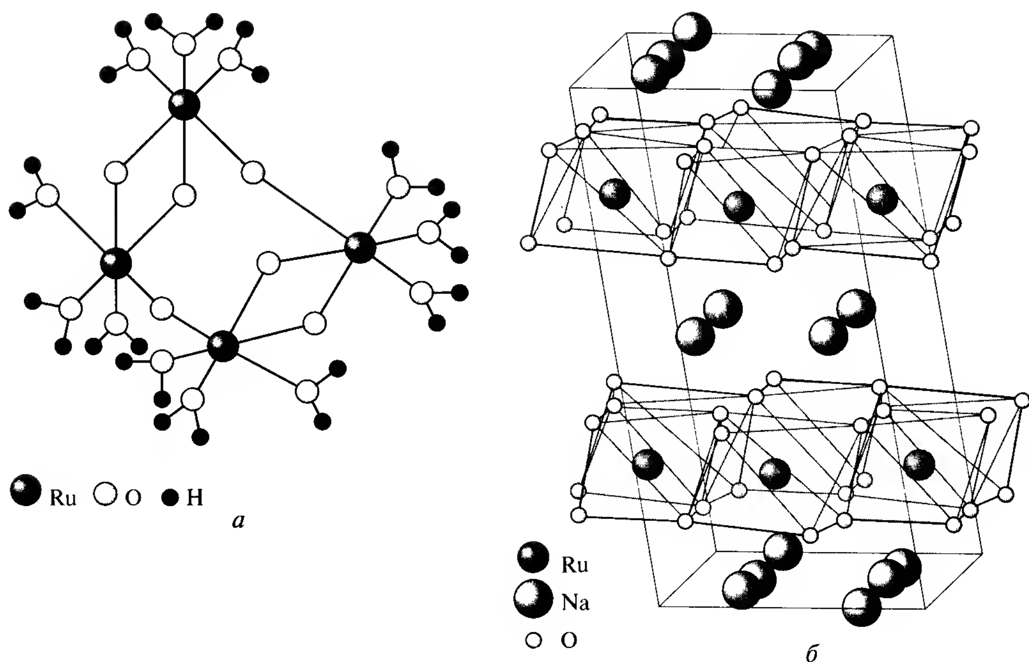


Рис. 6.28. Соединения рутения(IV):
а — предполагаемое строение катиона $[Ru_4O_6(H_2O)_{12}]^{4+}$; *б* — Na_2RuO_3

Соединения осмия и рутения. Степень окисления +4 наиболее устойчива для осмия и достаточно обычна для рутения, многие соединения которого легко восстанавливаются до трехвалентного состояния, иногда самопроизвольно. Это не относится к описанному выше диоксиду RuO_2, сохраняющему устойчивость вплоть до 1 200 °С. При восстановлении тетраоксида рутения пероксидом водорода или боргидридом натрия в водном растворе выпадает черный осадок гидратированного оксида $RuO_2 \cdot xH_2O$, который легко может быть дегидратирован. При растворении его в кислотах образуются красные растворы, содержащие различные катионные формы, включая $[RuO(H_2O)_5]^{2+}$ и циклический тетрамер $[Ru_4O_6(H_2O)_{12}]^{4+}$, в котором атомы рутения попарно связаны одинарными и двойными оксомостиками* (рис. 6.28, *а*). Ни одной соли рутения(IV) в твердом виде выделить не удалось** из-за окислительно-восстановительного взаимодействия с анионом.

Стабилизация рутения(IV) может быть достигнута в форме простых и сложных оксидов (рутенатов(IV); например, Na_2RuO_3 (рис. 6.28, *б*), $SrRuO_3$, Sr_2RuO_4, $Bi_2Ru_2O_7$) и комплексных соединений, преимущественно галогенидных. Для осмия известно большое количество сульфитных комплексов, например $Na_6[Os(SO_3)_6]$, но строение их неизвестно. Координационная химия осмия еще мало изучена.

---

* *Patel A., Richens D.J.* // Inorg. Chem. — 1991. — V. 30. — P. 3789.

** Сообщалось о синтезе $Ru(SO_4)_2$; см.: *Hepworth M.A., Robinson P.L.* // J. Chem. Soc. — 1952. — P. 3330. Сейчас имеются сомнения в существовании этой соли.

Хлоридные комплексы рутения(IV) и осмия(IV)

Действием соляной кислоты на тетраоксид рутения в присутствии хлорида калия получены темно-красные кристаллы, которым первоначально была приписана формула $K_2[RuCl_5OH]$. Однако такая форма записи противоречит диамагнетизму вещества: рутений в степени окисления +4 имеет электронную конфигурацию t_{2g}^4. Методом рентгеноструктурного анализа удалось установить истинное строение вещества. Комплекс представляет собой димер с мостиковым атомом кислорода: $K_4[Cl_5Ru—O—RuCl_5] \cdot H_2O$. Диамагнетизм данного вещества объясняется образованием трехцентровых молекулярных орбиталей при перекрывании d_{xy}-орбиталей двух атомов рутения и p_z-орбиталей кислорода. Аналогично происходит взаимодействие d_{yz}-орбиталей рутения с p_y-орбиталью кислорода (рис. 6.29). При гидролизе этого вещества цвет раствора последовательно меняется на розовый, желтый и фиолетовый, что связано с образованием частиц $[RuCl_4(OH)_2]^{2-}$, $[RuCl_3(OH)_2(H_2O)]^-$ и $[RuCl_2(OH)_2(H_2O)]$ соответственно. Гексахлорорутенаты получают хлорированием смеси порошкообразного рутения и хлорида щелочного металла. В отличие от описанного выше пентахлорокомплекса они парамагнитны; при нагревании разлагаются на $[RuCl_5]^{2-}$ и свободный хлор.

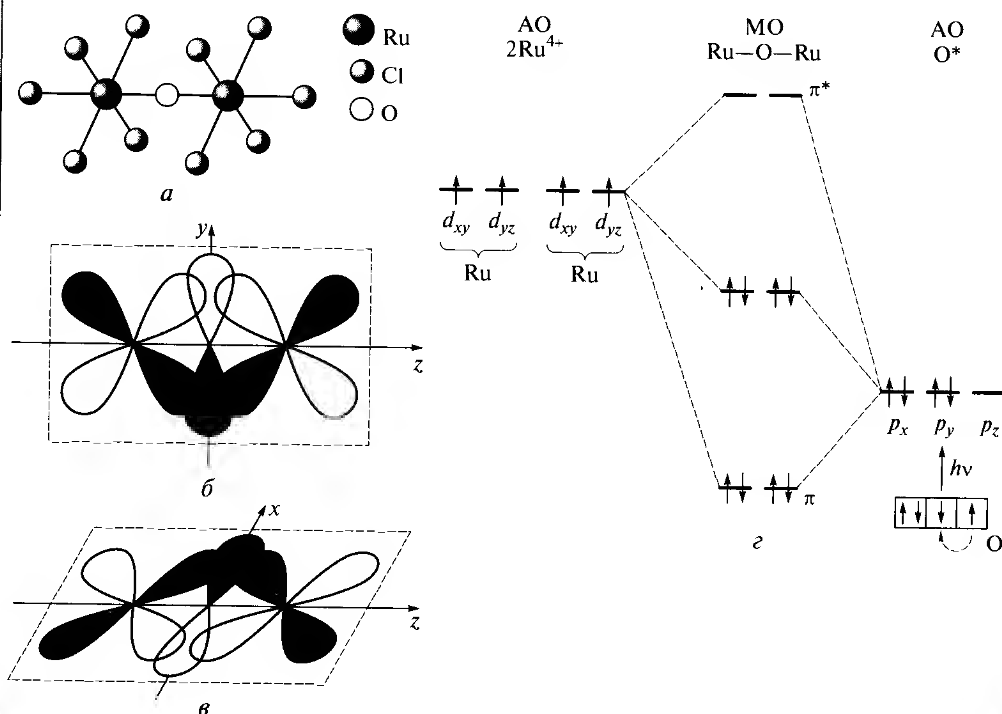
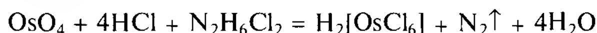


Рис. 6.29. Строение иона $[Cl_5Ru—O—RuCl_5]^{4-}$ (*а*); перекрывание орбиталей в плоскостях *yz* (*б*) и *xz* (*в*); диаграмма молекулярных орбиталей, объясняющая образование трехцентровой связи Ru—O—Ru (*г*) (показаны лишь *d*-орбитали атомов рутения, участвующие в образовании трехцентровых связей)

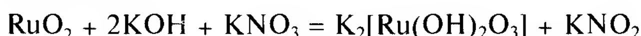
Восстановление тетраоксида осмия до хлороосматов(IV) требует действия более сильного восстановителя — этанола, соли Мора, гидразина. По свойствам хлороосматы(IV) сходны с аналогичными комплексами рутения, однако являются более слабыми окислителями. Для комплексов осмия характерны очень низкие эффективные магнитные моменты по сравнению с предсказанными исходя из числа неспаренных электронов вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия. Осмийхлороводородная кислота $H_2[OsCl_6]$ известна только в водных растворах, образующихся при восстановлении тетраоксида гидразином в солянокислой среде:



$$OsO_4 + 4HCl + N_2H_6Cl_2 = H_2[OsCl_6] + N_2\uparrow + 4H_2O$$

В степени окисления +5 для осмия и рутения известны лишь комплексные фториды, а для рутения — также рутенаты(V), например $Sr_4Ru_2O_9$, $Ba_5Ru_2O_{10}$*[1] и α-гидроксокарбоксилаты $(R_4N)[RuO(O_2COCR_2)_2]$*[2]. В высших степенях окисления оба элемента обладают высоким сродством к кислороду и азоту, что проявляется в образовании оксо- и нитридокомплексов, содержащих группировки M=O или M≡N.

Сплавление диоксида рутения с щелочью и нитратом калия:



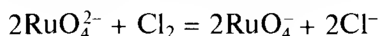
$$RuO_2 + 2KOH + KNO_3 = K_2[Ru(OH)_2O_3] + KNO_2$$

или окисление «$RuCl_3 \cdot 3H_2O$» персульфатом в щелочных растворах приводит к образованию оранжевых растворов рутенатов(VI). Некоторые из них, например цезиевая соль Cs_2RuO_4, в твердом виде содержат анионы RuO_4^{2-} (рис. 6.30, *а*), аналогичные ферратам(VI), другие (Na_2RuO_4) состоят из бесконечных цепей (рис. 6.30, *б*), образованных пирамидами $[RuO_5]$, связанными вершинами*[3] или представляют собой гидроксокомплексы $K_2[Ru(OH)_2O_3]$ с тригонально-бипирамидальной геометрией*[4] (рис. 6.30, *в*). Различие окраски рутената калия в твердом виде (темно-зеленый) и в растворе (оранжевый) возможно связано с взаимными переходами между этими двумя формами или с диспропорционированием. Вещества, полученные твердофазным синтезом, в отличие от ферратов построены из октаэдров $[RuO_6]$, соединенных ребрами*[5]. В щелочной среде рутенаты устойчивы, а при подкислении диспропорционируют подобно манганатам(VI):



$$3RuO_4^{2-} + 4H^+ = 2RuO_4^- + RuO_2 + 2H_2O$$

При действии сахаров они превращаются в соединения рутения(III). Зеленые растворы, содержащие тетраэдрические ионы перрутената RuO_4^-, получают окислением «$RuCl_3 \cdot 3H_2O$» броматом в щелочном растворе при pH 8—12 или при пропускании хлора через оранжево-красные растворы рутенатов(VI)*[6]:



$$2RuO_4^{2-} + Cl_2 = 2RuO_4^- + 2Cl^-$$

---

*[1] *Dussarat C., Fompeyrine J., Darrier J.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1994. — V. 31. — P. 289.

*[2] *Dengel A.C., Griffith W.D.* // Inorg. Chem. — 1991. — V. 30. — P. 869.

*[3] *Mogare K.M., Friese K., Klein W., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2004. — Bd. 630. — S. 547.

*[4] *Bailey A.J., Griffith W.P.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 268.

*[5] Например, $SrRuO_4$; см.: *Huang Q., Soubeyroux J.L., Chmaissem O.* // J. Solid State Chem. — 1994. — V. 112. — P. 355.

*[6] Дальнейшее пропускание хлора, особенно в щелочном растворе, приводит к выделению паров летучего тетраоксида.

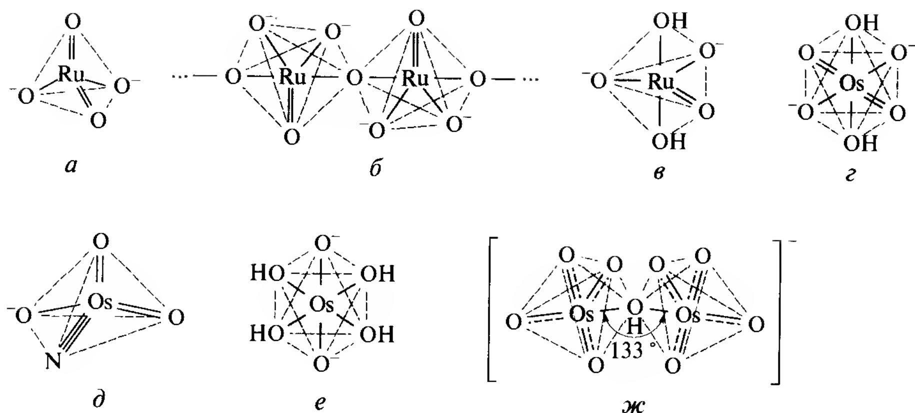
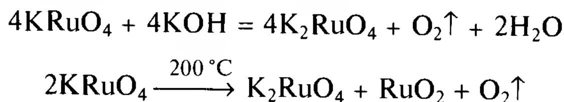


Рис. 6.30. Строение оксоанионов рутения и осмия:

а — рутенат-ион RuO_4^{2-} в Cs_2RuO_4; *б* — цепи из тригональных бипирамид $[RuO_5]$ в структуре рутената Na_2RuO_4; *в* — рутенат $[Ru(OH)_2O_3]^{2-}$; *г* — перосмат *транс*-$[OsO_4(OH)_2]^{2-}$; *д* — нитридоосмат $[OsO_3N]^-$; *е* — осмат $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$; *ж* — диперосмат $[Os_2O_8(\mu_2\text{-}OH)]^-$

Некоторые из соединений выделены в твердом виде. Перрутенат калия $KRuO_4$ представляет собой черные кристаллы, мало растворимые в воде. Подобно перманганату калия в сильнощелочной среде или при нагревании он восстанавливается до рутената, выделяя кислород:

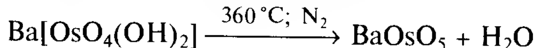


$$4KRuO_4 + 4KOH = 4K_2RuO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2KRuO_4 \xrightarrow{200\,°C} K_2RuO_4 + RuO_2 + O_2\uparrow$$

Тетраалкиламмонийную соль $[(н\text{-}C_3H_7)_4N]RuO_4$, образующуюся при пропускании паров тетраоксида рутения в раствор гидроксида тетра-(*н*-пропил)-аммония, используют в качестве мягкого окислителя.

При взаимодействии тетраоксида осмия OsO_4 с щелочами образуются интенсивно-красные перосматы(VIII), содержащие диамагнитные ионы *транс*-$[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ (рис. 6.30, *г*). Это соли очень слабой перосмиевой кислоты $H_2[OsO_4(OH)_2]$ ($K_a = 10^{-12}$; $K_b = 10^{-15}$), известной лишь в растворах*. При нагревании некоторые перосматы подвергаются дегидратации:



$$Ba[OsO_4(OH)_2] \xrightarrow{360\,°C;\ N_2} BaOsO_5 + H_2O$$

при хранении на воздухе — гидролизу, сопровождающемуся выделением летучего тетраоксида осмия. Калийная соль при нагревании разлагается.

При добавлении водного раствора аммиака к перосмату калия образуются светло-желтые кристаллы осмиамата $K[OsO_3N]$, представляющего собой нитридоосмат(VIII). Анион $[OsO_3N]^-$ имеет форму тетраэдра, в вершинах которого расположены три атома кислорода и атом азота, соединенный с осмием тройной связью (рис. 6.30, *д*). Осми-

* При реакции OsO_4 с RbOH и CsOH также образуются желтые диперосматы $M[Os_2O_8(OH)]$; см.: *Jewiss H. C., Levason W., Tajiv M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1985. — P. 199.

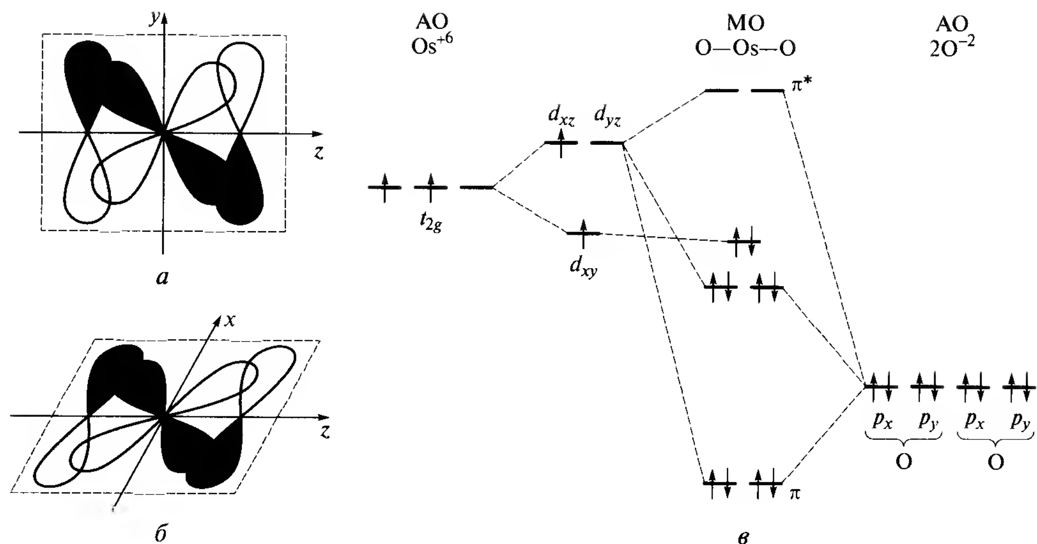


Рис. 6.31. Строение иона $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$:

а, *б* — перекрывание орбиталей в плоскостях *yz* (*а*) и *xz* (*б*); *в* — схема молекулярных орбиталей фрагмента *транс*-$[OsO_2]$

аматы могут быть получены и с другими катионами: соли тяжелых щелочных металлов выпадают в осадок, производные натрия, бария и цинка хорошо растворимы в воде. Концентрированная соляная кислота восстанавливает осмиамат калия до красного нитридопентахлоросмата(VI) $K_2[OsNCl_5]$. Известны также нитридные комплексы осмия(VI), например аммиакат* $[Os(NH_3)_4N]^{3+}$.

Осматы(VII), содержащие тетраэдрический ион OsO_4^-, могут быть получены при действии иодида калия на раствор OsO_4 в дихлорметане, а черные соли состава M_5OsO_6 — окислительным сплавлением**. В водных растворах они неустойчивы к диспропорционированию.

Синтез осматов(VI) осуществляют восстановлением перосматов этанолом или взаимодействием OsO_4 с щелочью в спиртовом растворе. Образующиеся пурпурно-красные растворы содержат анионы $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$, в которых две оксогруппы находятся в *транс*-положении друг к другу (рис. 6.30, *е*). Фиолетово-красные кристаллы калиевой соли $K_2[OsO_2(OH)_4]$ (ранее им ошибочно приписывалась формула $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$) диамагнитны, несмотря на d^2-конфигурацию осмия(VI).

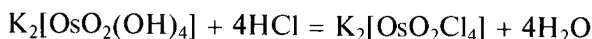
Диамагнетизм соли $K_2[OsO_2(OH)_4]$ объясняется сильным тетрагональным искажением, вызванным π-перекрыванием *p*-орбиталей кислорода с d_{yz}-, d_{xz}-орбиталями осмия. Вследствие такого взаимодействия t_{2g}-уровень расщепляется, в результате чего энергия d_{xy}-орбитали понижается (рис. 6.31), что и приводит к заселению ее двумя электронами.

Вещество хорошо растворимо в воде, при добавлении гидроксида калия растворимость понижается. В спирте осмат(VI) нерастворим.

* *Chin K.-F., Cheung K.-K., Yip H.-K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans.— 1995.— P. 657.

** *Betz T., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1985. — Bd. 524. — S. 17.

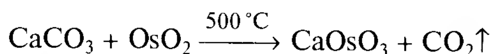
Действием на осматы(VI) соляной кислоты получают хлоридные комплексы:



$$K_2[OsO_2(OH)_4] + 4HCl = K_2[OsO_2Cl_4] + 4H_2O$$

При этом не происходит окислительно-восстановительной реакции, что указывает на слабые окислительные свойства этих соединений. В водных растворах осматы медленно гидролизуются, а при действии серной кислоты диспропорционируют на тетраоксид и гидратированный диоксид осмия.

Осматы(IV) и осматы(V) имеют черную окраску. Осмат(IV) кальция, получаемый сплавлением известняка с диоксидом осмия:



$$CaCO_3 + OsO_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} CaOsO_3 + CO_2\uparrow$$

инертен к действию воды, кислот и щелочей.

6.7. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 9-Й ГРУППЫ

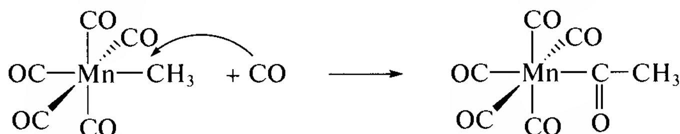
Простые неорганические соединения наиболее устойчивы для кобальта в степени окисления +2, родия +3 и иридия +4. Таким образом, наблюдается общая тенденция увеличения наиболее стабильной степени окисления при движении вниз по группе. Стандартный электродный потенциал пары Co^{3+}/Co^{2+} сильно зависит от природы лиганда (см. далее рис. 6.39).

Стабилизация кристаллическим полем делает более благоприятным образование кобальта(III) и ослабляет его окислительные свойства. Таким образом, для кобальта в степени окисления +3 характерна очень богатая химия координационных соединений, в то время как его простые неорганические соли неустойчивы в водных растворах, так как являются сильными окислителями. Акцепторные лиганды стабилизируют все три металла в низких степенях окисления. Особенно разнообразна химия родия(I) и иридия(I).

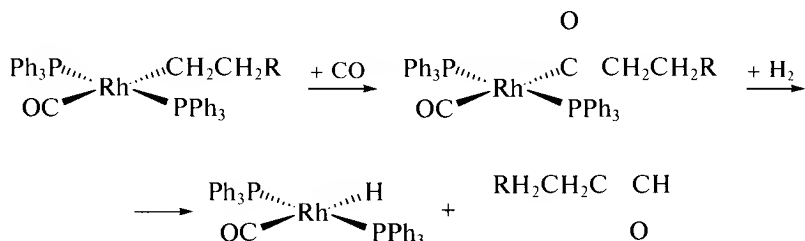
Активация связей углерод—водород

Связи С—Н отличаются низкой полярностью, обладают высокой прочностью (E = 470 кДж/моль), что приводит к низкой реакционной способности углеводородов. Важнейшая задача нефтехимии состоит в переработке углеводородного сырья в практически важные соединения, содержащие кратные связи или функциональные группы. Гомогенным катализом с участием комплексов переходных металлов эти процессы удается осуществлять с хорошим выходом и высокой селективностью в мягких условиях. В основе действия металлокомплексного катализатора лежит процесс активации связи С—Н. Молекула катализатора благодаря возникновению взаимодействия M···С—Н (M — атом металла, входящего в состав катализатора; С—Н — фрагмент углеводорода) делает связи

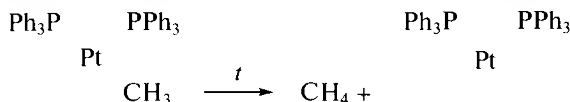
C—H и C—C более реакционноспособными. Это и называют *активацией связи**. Активация органической молекулы повышает ее реакционную способность в процессах замещения и присоединения. Внедрение молекул CO по связи металл—углерод приводит к формированию карбонильной группы:

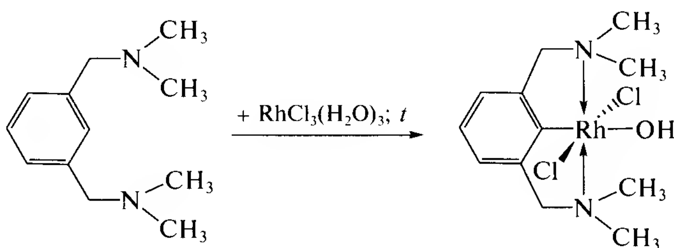


Реакции такого типа лежат в основе процессов гидроформилирования:



В некоторых случаях в результате активации связи C—H происходит *циклометаллирование* — внутримолекулярное окислительное присоединение или реакция замещения, сопровождающаяся образованием связи металл—углерод**:





Как правило, циклометаллирование осуществляется в *орто*-положение бензольного ядра. Как видно из последнего примера, *орто*-металлирование может протекать и в комплексах металлов в сравнительно высоких степенях окисления, например родия(III) и платины(IV).

---

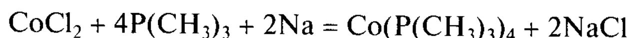
* *Шилов А.Е., Шульпин Г.Б.* Активация и каталитические реакции углеводородов. — М.: Наука, 1995.

** *Van der Zeijden A., van Koten G.* // Inorg. Chem. — 1988. — V. 27. — P. 1014.

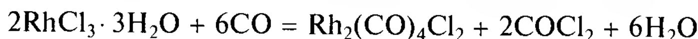
Соединения элементов в низких степенях окисления

Химия элементов 9-й группы в низких степенях окисления представлена преимущественно комплексами с π-акцепторными лигандами, устойчивость которых возрастает вниз по группе по мере увеличения размеров *d*-орбиталей.

Общий метод синтеза основан на восстановлении соединений кобальта(II), родия(III) и иридия(IV):



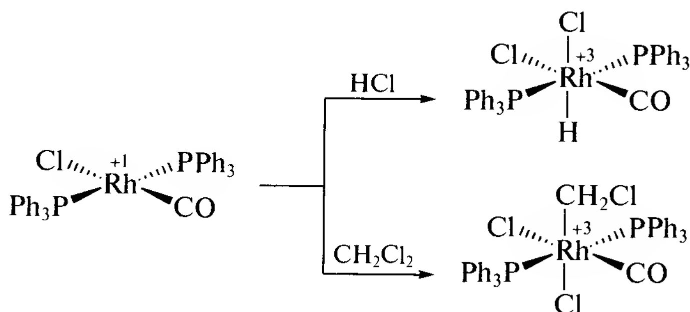
$$CoCl_2 + 4P(CH_3)_3 + 2Na = Co(P(CH_3)_3)_4 + 2NaCl$$



$$2RhCl_3 \cdot 3H_2O + 6CO = Rh_2(CO)_4Cl_2 + 2COCl_2 + 6H_2O$$

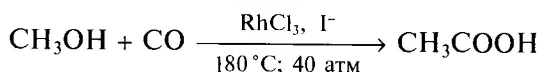
Соединения родия(I) и иридия(I) с фосфинами, алкенами, циклоалкадиенами в сухом виде устойчивы к окислению кислородом воздуха, хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. Они имеют плоскоквадратную геометрию, соответствующую их электронной конфигурации d^8, которая подробно обсуждается ниже на примере соединений никеля(II).

Характерным типом реакций является *окислительное присоединение*, осуществимое при гидрировании, гидрохлорировании, а иногда просто при растворении в хлорсодержащих растворителях, например хлороформе или дихлорметане:



Благодаря легкости протекания обратной реакции — *восстановительного элиминирования*, многие из этих соединений активно катализируют гидрирование и гидроформилирование олефинов. Для этих целей часто используют *трис*-(трифенилфосфин)родий(I) хлорид $Rh(PPh_3)_3Cl$ — катализатор Уилкинсона и *бис*-(трифенилфосфин)карбонилиридий(I) хлорид *транс*-$Ir(PPh_3)_2COCl$ — катализатор Васка.

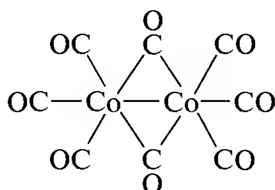
Смешанные иодидокарбонильные комплексы родия, образующиеся при взаимодействии трихлорида родия с CO и иодоводородом в метаноле, выступают интермедиатами в процессе производства уксусной кислоты, разработанном американской компанией «Monsanto Industry» в 1970-е гг.:



$$CH_3OH + CO \xrightarrow[180\,^\circ C;\ 40\ атм]{RhCl_3,\ I^-} CH_3COOH$$

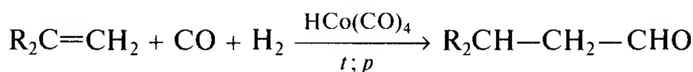
В настоящее время по этой технологии, пришедшей на смену вакер-процессу (подробнее см. на с. 131—133), ежегодно производят более миллиона тонн уксусной кислоты.

Кобальт не образует моноядерного карбонила; при взаимодействии порошка металла с монооксидом углерода при повышенном давлении образуются оранжево-красные кристаллы кластерного дикарбонила $Co_2(CO)_8$, содержащие две мостиковые группы CO:



При слабом нагревании вещество превращается в черный тетраядерный кластер $Co_4(CO)_{12}$.

Гидридный комплекс кобальта $HCo(CO)_4$, получаемый при взаимодействии кобальта или карбонила $Co_2(CO)_8$ с водородом при высоком давлении CO и повышенной температуре, служит эффективным катализатором гидроформилирования:



$$R_2C{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[t;\,p]{HCo(CO)_4} R_2CH{-}CH_2{-}CHO$$

Восстанавливая образующиеся альдегиды, получают высшие спирты, используемые во многих типах современных моющих средств.

Родий и иридий также образуют разнообразные кластерные карбонилы, часто содержащие несколько десятков атомов металла, например $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$.

Катализатор Уилкинсона

При кипячении трихлорида родия в этаноле с избытком трифенилфосфина образуются фиолетово-красные кристаллы $Rh(PPh_3)_3Cl$. Впервые эта реакция была проведена в 1965 г. английским ученым-химиком Дж. Уилкинсоном (в соавторстве с Ф. Коттоном он написал несколько учебников по неорганической химии, которые переведены на русский язык и широко известны студентам-химикам).

Полученное Дж. Уилкинсоном вещество устойчиво на воздухе, склонно к реакциям окислительного присоединения, обладает каталитической активностью, например поджигает водород. Его молекулы имеют плоскоквадратную геометрию (рис. 6.32), в бензольном растворе частично диссоциируют, отщепляя молекулу трифенилфосфина:



$$Rh(PPh_3)_3Cl \rightleftarrows Rh(PPh_3)_2Cl + PPh_3$$

$$K = 1{,}4 \cdot 10^{-2} \text{ (25 °C, бензол)}$$

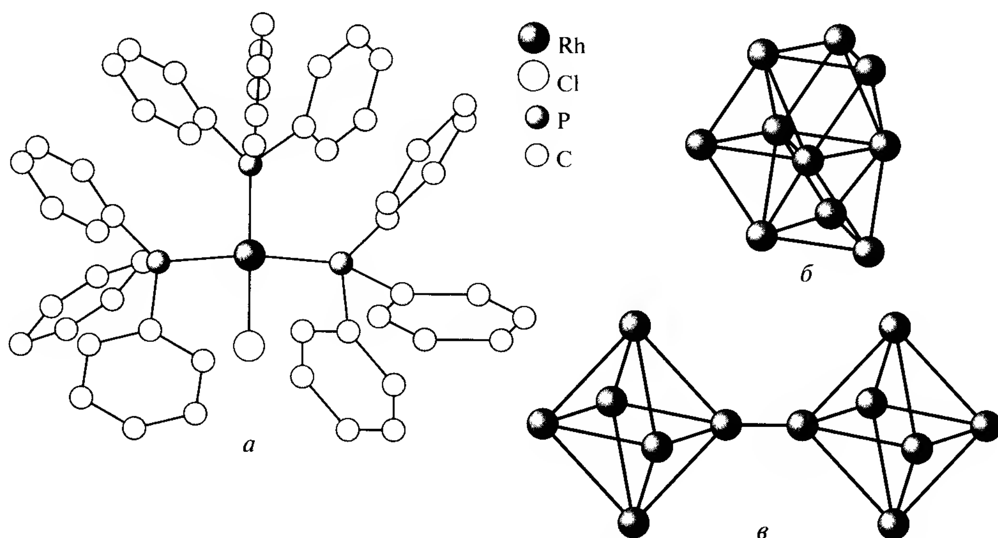
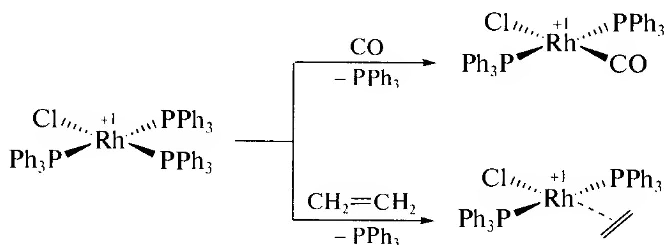


Рис. 6.32. Строение катализатора Уилкинсона (*а*); каркас из атомов родия в карбонилах $[Rh_{10}(CO)_{21}]^{2-}$ (*б*) и $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ (*в*)

При пропускании через этот раствор CO образуется карбонильный комплекс, замещение одной из молекул фосфина происходит также при действии этилена:



В органическом синтезе открытое Дж. Уилкинсоном вещество часто используют в качестве активного катализатора гидрирования. Во многих случаях реакции в его присутствии протекают уже при комнатной температуре. Некоторые промышленные установки по гидрированию олефинов также используют катализатор Уилкинсона.

Каталитический цикл включает окислительное присоединение водорода, реакции замещения одного из фосфинов алкеном, миграцию координированного алкена и его внедрение по связи Rh—H, восстановительное элиминирование (рис. 6.33).

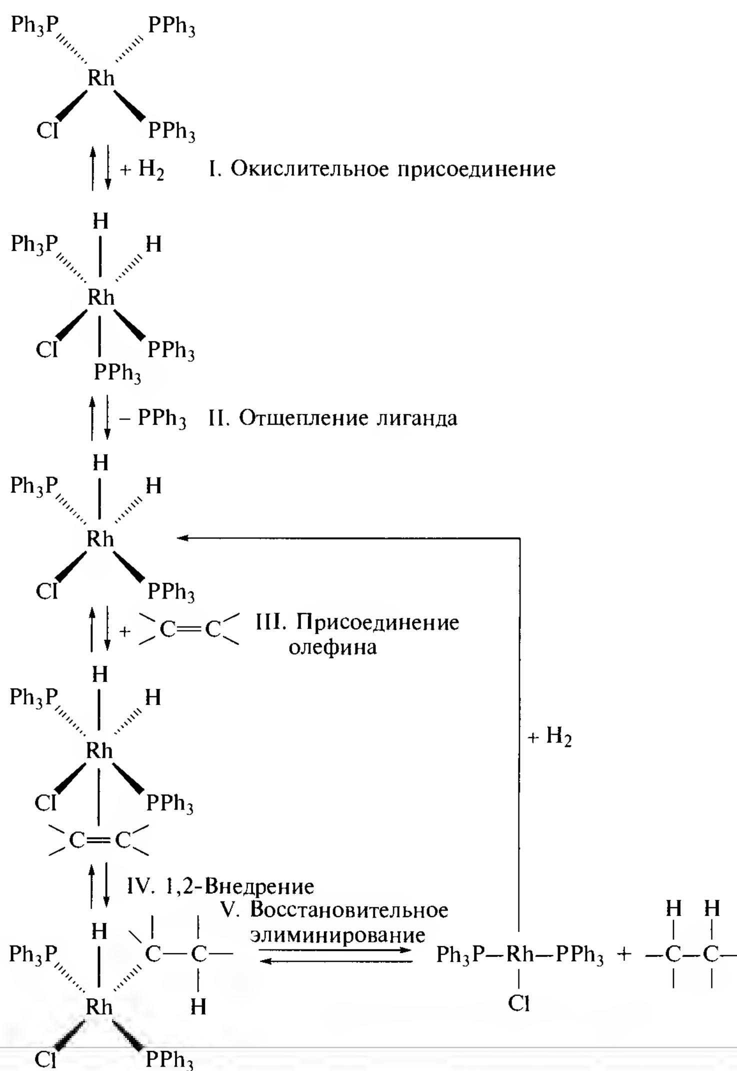
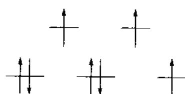


Рис. 6.33. Схема каталитического цикла гидрирования олефинов с помощью катализатора Уилкинсона

Соединения элементов в степени окисления +2

Соединения кобальта(II). Степень окисления +2 наиболее устойчива для кобальта. Электронная конфигурация d^7, которую он приобретает в этом состоянии, и сравнительно низкая энергия расщепления обеспечивают существо-

вание парамагнитных октаэдрических комплексов с частично заполненными как t_{2g}-, так и e_g-уровнями:



Низкая энергия стабилизации октаэдрическим окружением приводит к энергетической близости между октаэдрическими и тетраэдрическими комплексами, объясняет легкость взаимных переходов между ними. Важную роль в формировании геометрии образующейся комплексной частицы играет стерический фактор: объемные отрицательно заряженные лиганды, такие как Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, способствуют образованию тетраэдрических комплексов, а компактные молекулы H_2O, NH_3 — октаэдрических. В случае некоторых отрицательно заряженных лигандов (OH^-, NCS^-, F^-) в зависимости от условий синтеза могут быть получены комплексы разной геометрии. Часто об изменении координационного числа металла легко судить по переходу одной окраски в другую.

Катион гексааквакобальта(II) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ присутствует во многих гексагидратах, например в сульфате, перхлорате, нитрате, хлориде и бромиде, а также в их разбавленных растворах, которым он придает розовую окраску*.

Бледно-розовый осадок гидроксида $Co(OH)_2$ получают приливанием разбавленного раствора нитрата к раствору щелочи, взятой в небольшом избытке. Он изоструктурен гидроксиду железа(II) и состоит из слоев, образованных октаэдрами $[CoO_6]$, соединенными ребрами (рис. 6.34, *а*). У амфотерного гидроксида кобальта преобладают осно́вные свойства ($K_b = 4 \cdot 10^{-5}$). С кислотами он дает соли кобальта(II), а с концентрированными щелочами образует темно-синие растворы гидроксокобальтатов $[Co(OH)_4]^{2-}$.

Действие щелочи на растворы солей кобальта(II) приводит к образованию синего осадка осно́вных солей, например $Co_4(OH)_6SO_4$ или $Co_2(OH)_3NO_3$. Они имеют гексагональную слоистую структуру**, отличающуюся от гидроксида тем, что часть гидроксильных групп замещена на анионы, располагающиеся в пространстве между слоями (рис. 6.34, *г*). При добавлении к осно́вным солям избытка щелочи эти анионы вытесняются ионами OH^-, и образуется гидроксид кобальта. Первоначально формируется синяя α-форма гидроксида, содержащая анионы, интеркалированные в межслоевом пространстве (рис. 6.34, *б*). Если осаждение гидроксида проводят при температуре 0 °С, приливая раствор соли к раствору щелочи, выделяется синий осадок гидрата $3Co(OH)_2 \cdot 2H_2O$, в структуре которого пространство между слоями октаэдров занимают молекулы воды. Гидрат легко обезвоживается, превращаясь в розовый осадок β-$Co(OH)_2$. При медленном добавлении уротропина к раствору $CoCl_2$ получен зеленый осадок*** со структурой, производной от α-формы, в которой часть октаэдри-

---

* В водных растворах присутствует также незначительное количество тетраэдрических ионов $[Co(H_2O)_4]^{2+}$, находящихся в равновесии с гексааквaформой.

** *Rabu P., Angelov S., Legoll P.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 2463.

*** $\left[Co^{oct}_{0.828}Co^{tet}_{0.348}(OH)_2\right]Cl_{0,348} \cdot 0,456H_2O$; см.: *Ma R., Liu Z., Fukuda K. et al.* // Inorg. Chem. — 2006. — V. 45. — P. 3964.

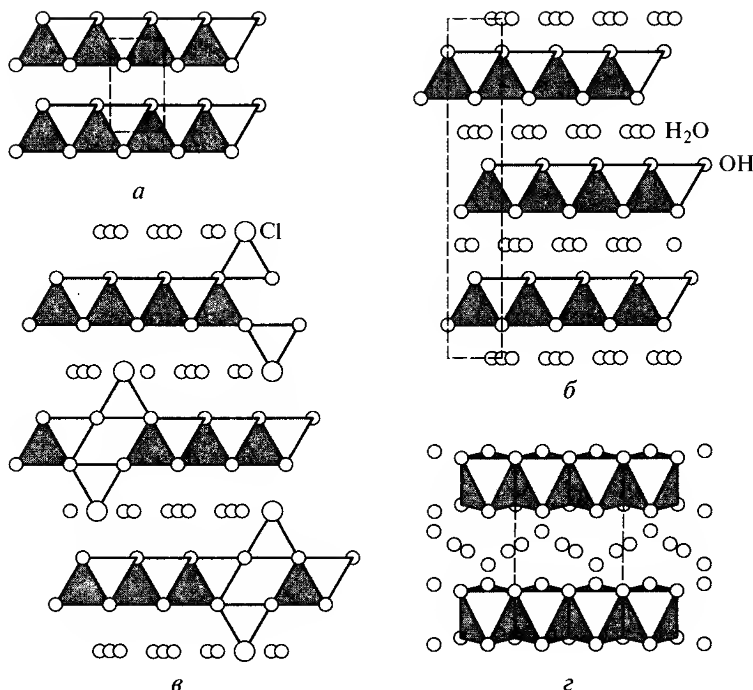


Рис. 6.34. Строение гидроксида кобальта(II):

а — β-$Co(OH)_2$; *б* — α-$Co(OH)_2$; *в* — α-$Co(OH)_2$, содержащий тетраэдрически координированный кобальт; *г* — оснóвный нитрат $Co_2(OH)_3NO_3$

ческих (oct) позиций вакантна, но сверху и снизу от них присутствуют атомы Co в тетраэдрическом (tet) окружении (рис. 6.34, *в*).

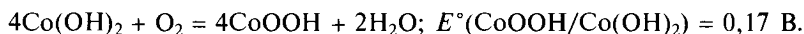
До настоящего времени не описана ни одна из кристаллических структур гидроксокобальтатов(II). Ранее сообщалось о синтезе как тетрагидроксо- ($Na_2[Co(OH)_4]$), так и гексагидроксокомплексов ($Ba_2[Co(OH)_6]$). Синий цвет растворов доказывает преобладание тетраэдрических ионов.

При сплавлении оксида или нитрата кобальта(II) с оксидами, гидроксидами и карбонатами металлов в инертной атмосфере получены красные кобальтаты(II)*, например Na_4CoO_3 и $Na_{10}Co_4O_9$, в которых содержатся изолированные или объединенные общими вершинами в цепи треугольные ионы CoO_3^{4-}. В соли $K_2Na_2[Co_2O_5]$ анион представляет собой два тетраэдра, соединенные общей гранью.

На воздухе розовый осадок гидроксида кобальта(II) постепенно становится коричневым вследствие окисления:

$$4Co(OH)_2 + O_2 = 4CoOOH + 2H_2O; \; E°(CoOOH/Co(OH)_2) = 0{,}17 \text{ В}.$$

Потенциал окисления переходного металла сильно зависит от кислотности среды, что уже обсуждалось на примере солей железа. Однако по сравнению с железом(II) соли кобальта(II) устойчивы к окислению кислородом в нейтральной и кислой средах.



* *Moeller A.* // Chem. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 3196; *Bernhardt F., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1993. — Bd. 619. — S. 1807.

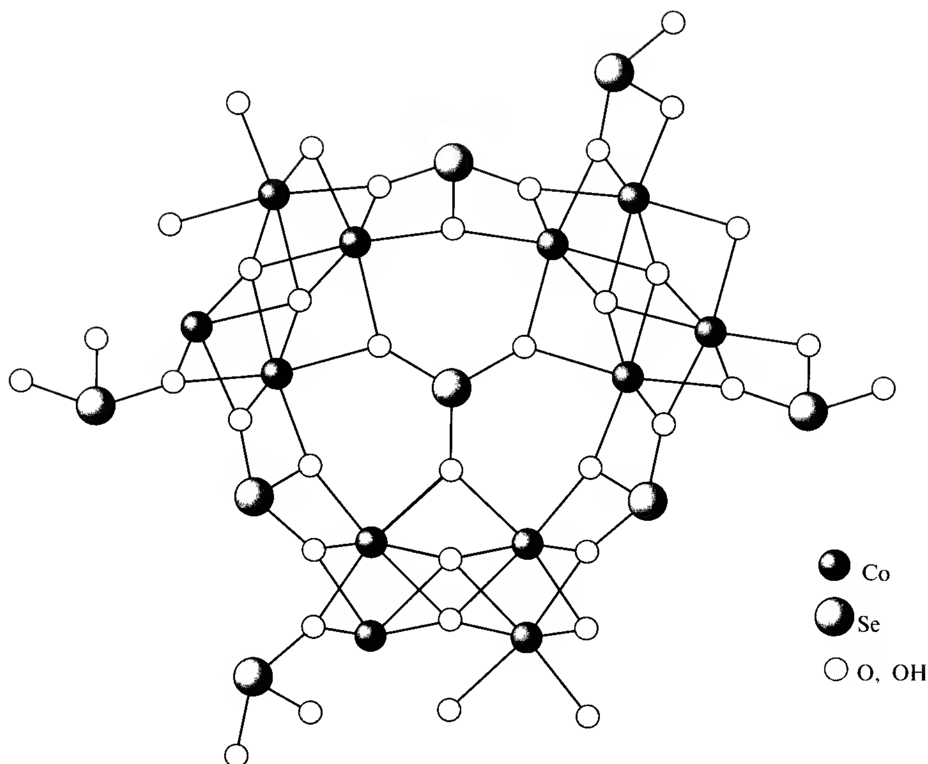


Рис. 6.35. Строение иона $[Co_{12}(OH)_6(SeO_3)_8]^{2+}$

Ионы гексааквакобальта(II) в водных растворах частично гидролизованы, однако существующие при этом равновесия практически не исследованы. Отметим образование циклического додекамера $[Co_{12}(OH)_6(SeO_3)_8]^{2+}$, содержащего мостиковые гидроксогруппы и селенит-ионы* (рис. 6.35).

Сульфат кобальта(II) при комнатной температуре кристаллизуется из водных растворов в форме розово-красного гептагидрата $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (кобальтовый купорос), изоморфного железному купоросу. При кипячении с концентрированной серной кислотой или при внесении в расплав сульфата аммония он может быть полностью обезвожен. Безводная соль мало растворима в холодной воде, но переводится в раствор кипячением. Она выдерживает нагревание до 800 °С без разложения.

При гидролизе могут быть получены осно́вные соли состава $Co_4(OH)_6SO_4$, $Co_5(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и $Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$** синего или фиолетового цвета. Известны двойные сульфаты, например $(NH_4)_2Co(SO_4)_2(H_2O)_6$ — аналог соли Мора.

Сульфит кобальта $CoSO_3 \cdot 5H_2O$ получают, пропуская сернистый газ через взвесь гидроксида кобальта. Осаждение сульфитом натрия Na_2SO_3 приводит к осно́вной соли $NaCo_2(OH)(SO_3)_2(H_2O)$; при избытке сульфит-ионов образуются комплексы, например $Na_2[Co(SO_3)_2]$.

Нитрат кобальта(II) $Co(NO_3)_2$ кристаллизуется в виде красных призматических кристаллов гексагидрата из растворов, полученных обработкой карбоната или гидроксида азотной кислотой. При температуре 55 °С соль плавится, при 60 °С — теряет поло-

---

* *Amoros P., Marcos M. D., Roca M.* // J. Solid State Chem. — 1996. — V. 126. — P. 169.

** *Dubler E., Oswald H.* // Helv. Chim. Acta. — 1971. — V. 54. — P. 1621.

вину кристаллизационной воды, затем разлагается с образованием Co_3O_4. Безводный нитрат получают взаимодействием порошка кобальта с N_2O_4 или обезвоживанием азотнокислого раствора нитрата в эксикаторе над фосфорным ангидридом*.

Средний ортофосфат кобальта $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ получают с использованием гидрофосфата натрия:



$$3CoSO_4 + 4Na_2HPO_4 = Co_3(PO_4)_2\downarrow + 2NaH_2PO_4 + 3Na_2SO_4$$

При температуре 900 °С вещество теряет воду, превращаясь в фиолетовый порошок, используемый в качестве пигмента («темно-фиолетовый кобальт»). Если осаждение проводить с помощью раствора $(NH_4)_2HPO_4$, образуется осадок двойной соли $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (пигмент «светло-фиолетовый кобальт»). Средний ортофосфат осаждает из растворов солей кобальта темно-фиолетовые осно́вные соли $Co_5(PO_4)_2(OH)_4$ и $Co_2(OH)PO_4$. Известен кислый фосфат $CoHPO_4 \cdot H_2O$. Осадки фосфатов кобальта растворимы в растворах аммиака, а также в кислотах — даже таких слабых, как уксусная. Под действием фосфорной кислоты фосфаты кобальта(II) переходят в $Co(H_2PO_4)_2$. Получена кислая соль $Co_3(HPO_4)_2(OH)_2$, содержащая OH-группы**. Известны фосфит $CoHPO_3(H_2O)$ и гипофосфит $Co(H_2PO_2)_2(H_2O)_6$ кобальта.

Средний карбонат кобальта(II) нельзя осадить из раствора карбонатом натрия вследствие образования синей осно́вной соли. Его получают действием на водный раствор нитрата раствором гидрокарбоната натрия, насыщенным углекислым газом. На холоду образуется гексагидрат розово-фиолетового цвета, при нагревании в запаянной трубке до 140 °С он полностью обезвоживается, при 400 °С — разлагается.

При действии на осно́вную или среднюю соль избытком раствора карбоната щелочного металла или аммония образуется ярко-красный комплексный карбонат $M_2[Co(CO_3)_2]$, мало растворимый в воде.

Розово-красный оксалат кобальта $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ получают по реакции обмена. Он не растворим в воде, при нагревании в инертной атмосфере разлагается на пирофорный кобальт и углекислый газ. В присутствии оксалат-ионов дает комплексы.

Ацетат кобальта кристаллизуется из водных растворов в виде тетрагидрата, который при температуре 140 °С теряет кристаллизационную воду, а при 270 °С разлагается на оксосоль $Co_3O(CH_3COO)_4$, углекислый газ и ацетон.

При помещении раствора нитрата кобальта в трифторуксусной кислоте в эксикатор с фосфорным ангидридом получены кристаллы $(NO)[Co_3F(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$, содержащие трехъядерный анионный комплекс, строение которого напоминает широко известные оксоацетаты металлов(III). В центре комплекса расположен ион F^-, координирующий сразу три атома кобальта (рис. 6.36). Шесть трифторацетатных групп связывают атомы металла в цикл, а три молекулы трифторуксусной кислоты выполняют функцию монодентатных лигандов. Аналогичное соединение получено и для никеля***.

Комплексные соединения кобальта(II) лабильны и характеризуются сравнительно низкими значениями констант устойчивости, поэтому легко вступают в реакции замещения. Одновременное присутствие в растворе двух лигандов, один из которых имеет тенденцию к образованию тетраэдрических комплексов, а другой — октаэдрических, приводит к равновесию, которым легко управлять, изменяя концентрацию реагентов или температуру. Так, при

---

* *Tikhomirov G. A., Znamenkov K. O., Morozov I. V.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2002. — Bd. 628. — S. 269.

** *Pizarro J. L., Villeneuve G., Hagenmuller P.* // J. Solid State Chem. — 1991. — V. 92. — P. 273.

*** *Терещенко Д. С., Морозов И. В., Болталин А. И. и др.* // Журн. неорган. химии. — 2004. — Т. 49. — С. 836.



Рис. 6.36. Строение аниона $[M_3F(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$, M = Co, Ni (атомы фтора трифторметильных групп не показаны)

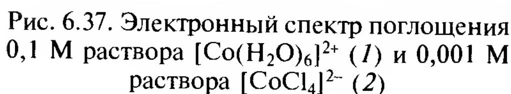
добавлении соляной кислоты к розовому раствору хлорида кобальта окраска становится синей из-за образования хлоридного комплекса:



$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

(розовый) (синий)

При разбавлении водой раствор вновь приобретает розовый цвет, а последующее нагревание, а также добавление спирта или ацетона опять приводит к появлению синей окраски (рис. 6.37). Таким образом, формированию хлоридного комплекса способствуют избыток ионов Cl^-, повышение температуры, замещение воды на органический растворитель либо ее удаление из сферы реакции. Поэтому слово, написанное водным раствором хлорида кобальта и практически незаметное на бумаге, выступает синими буквами при нагревании. Папиросная бумага, пропитанная таким раствором, в сухую погоду имеет розовый цвет, а в дождливую — синеет. Гораздо более интенсивный цвет тетраэдрического комплекса объясняется отсутствием центра симметрии в тетраэдре, что увеличивает вероятность *d—d*-переходов, а разница в окраске обусловлена


Рис. 6.37. Электронный спектр поглощения 0,1 М раствора $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (*1*) и 0,001 М раствора $[CoCl_4]^{2-}$ (*2*)

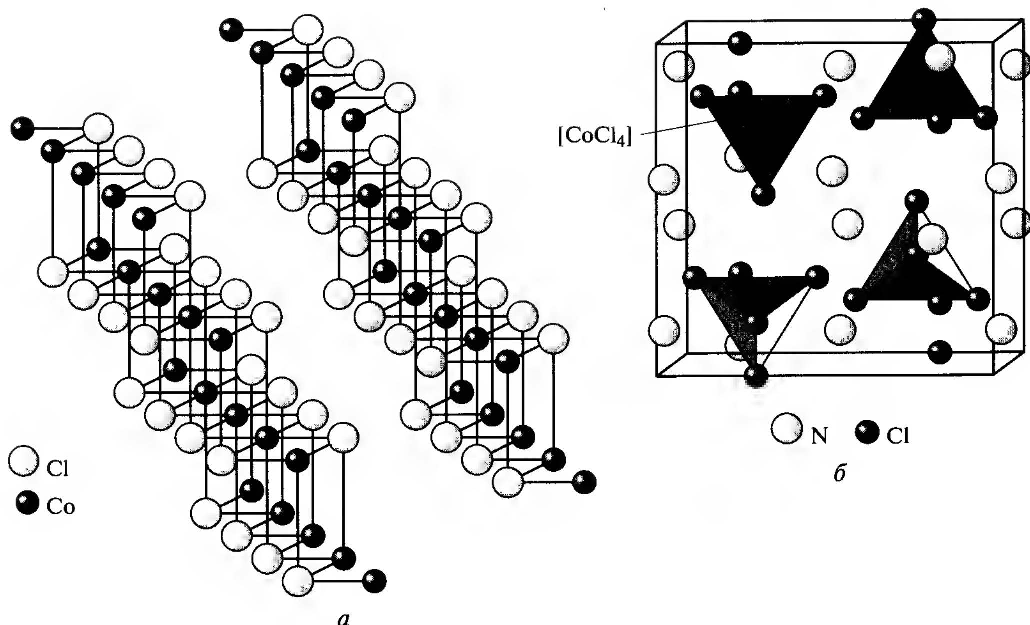


Рис. 6.38. Строение хлоридов кобальта(II): $CoCl_2$ (*a*) и $(NH_4)_3[CoCl_4]Cl$ (*б*) (атомы водорода ионов аммония не показаны)

различным характером расщепления и разными значениями энергии стабилизации кристаллическим полем. Такое же обратимое изменение окраски происходит при добавлении к растворам солей кобальта ледяной уксусной кислоты, роданида аммония. Все эти превращения свидетельствуют о лабильности комплексов Co(II).

Бромидные и иодидные комплексы по строению и свойствам напоминают хлоридные. Для фторид-ионов помимо комплексов с координационным числом кобальта, равным четырем ($K[CoF_3]$, $K_2[CoF_4]$, $K_3[Co_2F_7]$), известен гексафторид $(NH_4)_4[CoF_6]$, осаждаемый фторидом аммония из спиртового раствора хлорида кобальта(II) в отсутствие воды. В водном растворе комплекс неустойчив. Хлорид-, бромид- и иодид-ионы вследствие больших ионных радиусов образуют с кобальтом лишь тетраэдрические комплексы. Даже соль состава $(NH_4)_3CoCl_5$ состоит из ионов аммония, тетраэдров $[CoCl_4]^{2-}$ и хлорид-ионов Cl^- (рис. 6.38).

Многие комплексные соединения кобальта(II) легко могут быть окислены до соединений кобальта(III). Это сопровождается удалением электрона с разрыхляющей e_g-орбитали и увеличением энергии стабилизации кристаллическим полем. Таким образом, процесс термодинамически благоприятен. Чем сильнее кристаллическое поле лиганда, тем выше восстановительная способность комплекса кобальта(II) (рис. 6.39).

Амминокомплексы образуются при добавлении избытка аммиака к раствору соли кобальта(II). Выпадающий сначала синий осадок основно́го хлорида при дальнейшем прибавлении аммиака растворяется, образуя грязно-желтый раствор. Для получения кристаллической соли $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ проводят взаимодействие безводного хлорида с газообразным аммиаком.

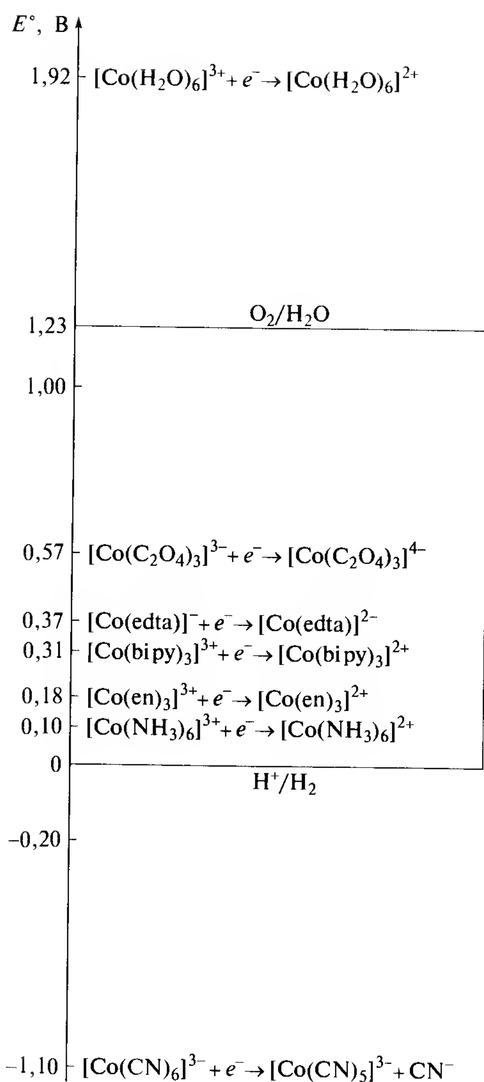


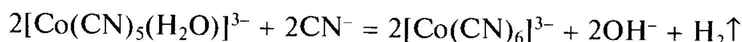
Рис. 6.39. Зависимость стандартного электродного потенциала Co^{3+}/Co^{2+} от природы лиганда (показана область термодинамической устойчивости воды)

Аммиакат обладает сравнительно низкой устойчивостью ($K_{уст} = 2{,}4 \cdot 10^4$), и при растворении в воде часть молекул аммиака замещается на воду. Подобно большинству других комплексов кобальта(II) он неустойчив к окислению, на воздухе превращаясь в аммиачные комплексы кобальта(III).

Ацетилацетонат кобальта выпадает в виде розово-красного дигидрата при действии ацетилацетона и основания на растворы солей кобальта(II), при нагревании теряет воду и сублимируется, превращаясь в тетрамерные молекулы $Co_4(acac)_8$, устойчивые не только в кристаллах, но и в паре. Сходными свойствами обладает и ацетилацетонат никеля, который, однако, представляет собой тример $Ni_3(acac)_6$ (рис. 6.40). Летучесть дикетонатных комплексов металлов используется не только для их очистки сублимацией, но и для нанесения оксидных и металлических покрытий методом осаждения из газовой фазы.

При действии цианидом калия на растворы солей кобальта(II) образуются зеленые растворы, из которых кристаллизуются пурпурные соли, содержащие диамагнитный ион $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ с терминальными цианидными группами и связью металл—металл. В растворе он расщепляется на два пентацианида, а шестое место в координационной сфере занимает молекула воды.

Пентацианоаквакобальтат(II) $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ принадлежит к числу немногочисленных низкоспиновых октаэдрических комплексов кобальта(II) с конфигурацией $t_{2g}^6 e_g^1$. Потеря единственного электрона, расположенного на разрыхляющей e_g-орбитали, настолько благоприятна энергетически, что комплекс является очень сильным восстановителем — он медленно разлагает воду с выделением водорода:



$$2[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-} + 2CN^- = 2[Co(CN)_6]^{3-} + 2OH^- + H_2\uparrow$$

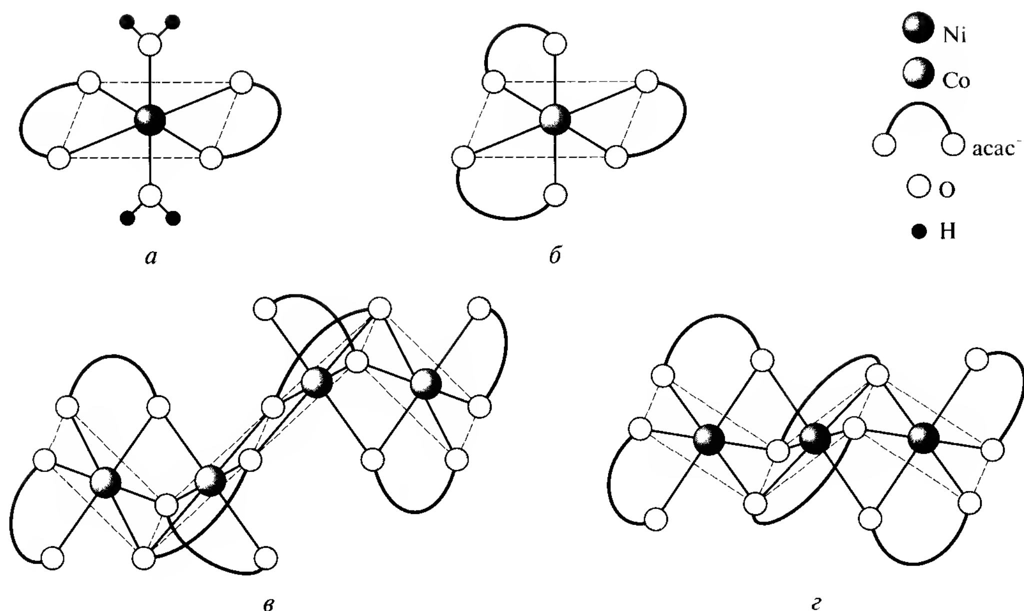
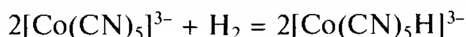


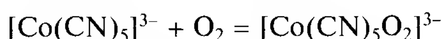
Рис. 6.40. Строение ацетилацетонатов кобальта и никеля:
а — $M(acac)_2(H_2O)_2$ (M = Co, Ni); *б* — $Co(acac)_3$; *в* — $Co_4(acac)_8$; *г* — $Ni_3(acac)_6$

В ацетонитрильном растворе пентацианокобальтат способен поглощать водород, восстанавливая его до гидридного комплекса кобальта(III):



$$2[Co(CN)_5]^{3-} + H_2 = 2[Co(CN)_5H]^{3-}$$

и кислород, превращаясь в супероксокомплекс:



$$[Co(CN)_5]^{3-} + O_2 = [Co(CN)_5O_2]^{3-}$$

Соединения родия(II). Соединения в степени окисления +2, наиболее устойчивой у кобальта, для родия и особенно иридия, напротив, не характерны. Исходя из электронной конфигурации d^7 следовало бы ожидать, что они будут парамагнетиками по аналогии с соединениями кобальта. Таких комплексов мало, например неустойчивый циклопентадиенильный комплекс — родоцен $Rh(C_5H_5)_2$. Для родия(II) наиболее изучены биядерные карбоксилаты, построенные аналогично ацетатам хрома(II) и молибдена(II).

При кипячении оксида или трихлорида родия(III) с уксусной кислотой в этаноле раствор приобретает зеленый цвет, при охлаждении из него выделяются сине-зеленые кристаллы ацетата $Rh_2(CH_3COO)_4$. Диамагнетизм комплекса доказывает наличие сильного взаимодействия между атомами родия. Вещество легко присоединяет нейтральные лиганды L, которые занимают вакантные позиции у атомов металла: $Rh_2(CH_3COO)_4L_2$. Таким путем могут быть получены гидрат, комплексы со спиртами и фосфинами. Соединения с кислороддонорными лигандами имеют сине-зеленую окраску, а с фосфинами — оранжево-красную, что свидетельствует о π-связывании. При обработке ацетата тетрафторборной кислотой удается вытеснить ацетатные группы из координационной сферы родия. Образующиеся зеленые растворы содержат сольва-

тированные катионы Rh_2^{4+}, однако в твердом виде такие соли выделить пока не удалось. Мостиковую функцию, аналогичную ацетатным группам, способны выполнять и сульфат-, и карбонат-ионы. Так, известны комплексы $Na_4[Rh_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$* и $Na_4[Rh_2(CO_3)_4]$**, синтезируемые из ацетата по обменным реакциям. Интересно, что ближайший аналог родия — иридий(II) не образует биядерных карбоксилатов.

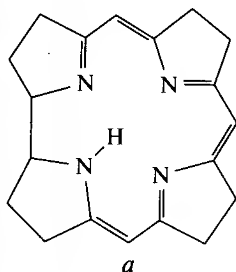
---

* *Дикарева Л. М., Зефиров А. Н., Жиляев А. Н. и др.* // Журн. неорган. химии. — 1987. — Т. 32. — С. 118.

** *Wilson C. R., Taube H.* // Inorg. Chem. — 1975. — V. 14. — P. 405.

Кобаламины

Кобаламинами называют комплексы кобальта с корриноидами — природными порфиринами, содержащими цикл коррина. Наиболее интересны биологически активные кобаламины, такие как метилкобаламин, цианокобаламин (витамин B_{12}) и 5′-дезоксиаденозилкобаламин (кофермент B_{12}) (рис. 6.41). Это низкоспиновые октаэдрические комплексы кобальта(III), в которых в качестве лиганда выступает корриноид, содержащий сложный органический заместитель,



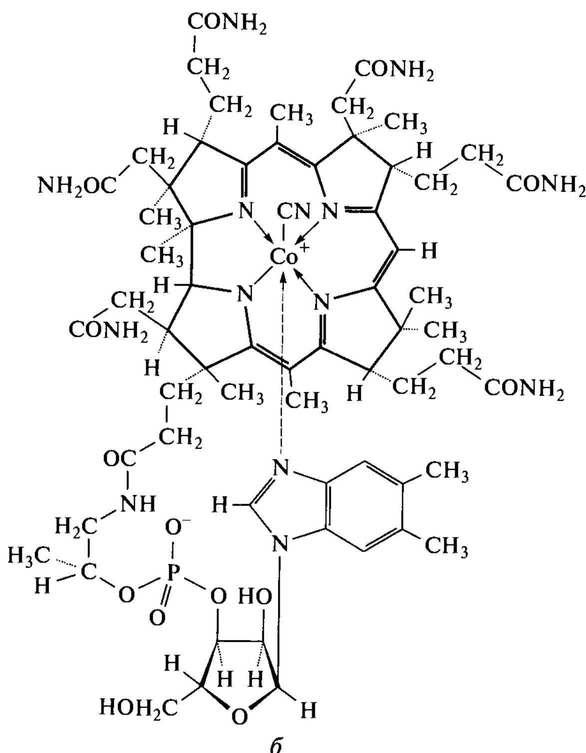
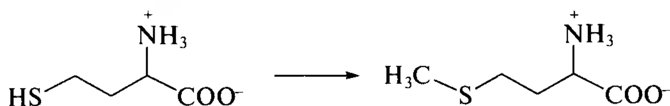
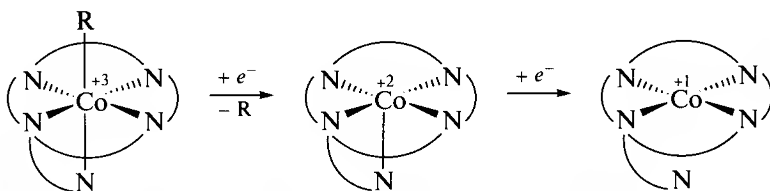


Рис. 6.41. Цикл коррина (*а*); структура витамина B_{12} (*б*)

завершающийся бензимидазольной группой. За определение кристаллической структуры витамина B_{12} английский химик Д. Кроуфут-Ходжкин был удостоен в 1964 г. Нобелевской премии по химии. Он доказал, что атом кобальта в комплексе координирован четырьмя атомами азота порфиринового цикла, атомом азота бензимидазола и органическим заместителем R, различным для разных кобаламинов. Благодаря легкости разрыва связи Co—R по радикальному механизму кобаламины обладают способностью переносить метильные группы от одной органической молекулы к другой. Например, в организме они катализируют изомеризацию метилмалоновой кислоты в янтарную, синтез метионина из гомоцистеина путем переноса на него метильной группы:



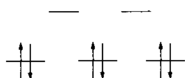
Кофермент B_{12} участвует в переносе ионов водорода, при этом последовательно восстанавливаясь:



В организме человека содержится около 5 мг кобаламинов, поступающих с животной пищей или вырабатываемых микрофлорой кишечника. В качестве медицинского препарата используют цианокобаламин — рубиново-красные кристаллы, растворимые в воде и спирте, неустойчивые к действию света. В организме он легко превращается в другие биологически активные формы.

Соединения элементов в степени окисления +3

Степень окисления +3 соответствует электронной конфигурации d^6, которая оказывается наиболее устойчивой как термодинамически, так и кинетически в низкоспиновых октаэдрических комплексах (t_{2g}^6):

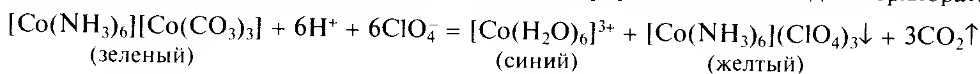


Именно поэтому для родия, у которого в силу высокой энергии стабилизации кристаллическим полем все комплексы низкоспиновые, данная степень окисления оказывается наиболее устойчивой, в то время как для кобальта ее стабилизируют лишь лиганды сильного и среднего поля. В то же время в случае лигандов слабого поля, с которыми кобальт(III) вынужден образовывать высокоспиновые комплексы, данная степень окисления оказывается нестабильной. Таким образом, простые соли кобальта(III) неустойчивы и являются сильными окислителями.

Соединения кобальта(III). Недавние исследования убедительно доказали, что ион $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ диамагнитен, т.е. является низкоспиновым. Это единственный пример низкоспинового аквакомплекса среди 3*d*-металлов. Его образование объясняется энергетическим выигрышем при заполнении электронами t_{2g}-орбиталей и высоким значением параметра расщепления. Фторидные комплексы кобальта(III) $[CoF_6]^{3-}$ и $[CoF_3(H_2O)_3]$ — высокоспиновые. Они представляют собой светло-желтые порошки, разлагающиеся водой. Гексафторокобальтат(III) калия $K_3[CoF_6]$ образуется при фторировании смеси хлоридов кобальта(II) и калия при температуре 400 °C.

Ионы $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ могут быть получены электрохимическим окислением растворов перхлората кобальта(II) или подкислением зеленых растворов, образующихся при действии на соли кобальта(II) пероксидом водорода в насыщенном растворе гидрокарбоната натрия.

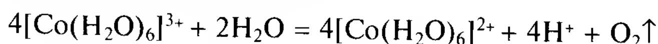
Разработанный недавно* удобный способ приготовления водных растворов, содержащих ионы гексаакважкобальта(III), заключается в действии 2 M хлорной кислоты на зеленую соль $[Co(NH_3)_6][Co(CO_3)_3]$. Ионы водорода разлагают карбонатный комплекс, а аммиакат выделяется из сферы реакции в форме желтого осадка перхлората:



$$\underset{\text{(зеленый)}}{[Co(NH_3)_6][Co(CO_3)_3]} + 6H^+ + 6ClO_4^- = \underset{\text{(синий)}}{[Co(H_2O)_6]^{3+}} + \underset{\text{(желтый)}}{[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3\downarrow} + 3CO_2\uparrow$$

Исходный комплекс легко приготовить из $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и зеленых растворов, полученных окислением нитрата кобальта(II) пероксидом водорода в насыщенном растворе $NaHCO_3$.

Растворы, содержащие ионы гексаакважкобальта(III), имеют синюю окраску. Они крайне не устойчивы и разлагаются (период полураспада составляет около месяца) с выделением кислорода:



$$4[Co(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O = 4[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4H^+ + O_2\uparrow$$

Из солей кобальта(III) в кристаллическом виде получены сульфат и фторид. Синие пластинчатые кристаллы $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ образуются при анодном окислении сернокислого раствора сульфата кобальта(II) и последующем охлаждении до 0 °C. В качестве окислителя можно использовать фтор. При добавлении сульфата цезия кристаллизуются темно-синие квасцы состава $CsCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

При электролизе раствора соли кобальта в 40%-й плавиковой кислоте может быть получен зеленый осадок фторида $CoF_3 \cdot 4{,}5H_2O$. Взаимодействием безводного фторида с азотным ангидридом получают нитрат $Co(NO_3)_3$. Все эти соли разлагаются водой и являются сильными окислителями.

При окислении ацетата Co(II) образуется смесь различных оксо- и гидроксоацетатов Co(III), содержащая димер $Co_2(OH)_2(CH_3COO)_4$ с мостиковыми OH-группами и трехъядерный оксоацетат $[Co_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]CH_3COO$, построенный аналогично оксоацетатам других трехзарядных катионов. Средний фосфат кобальта(III) неизвестен, но описаны аммиачные комплексы $CoPO_4(NH_3)_5(H_2O)_2$ и $CoPO_4(NH_3)_4(H_2O)_3$**.

При действии щелочи на растворы, содержащие ионы гексааква-кобальта(III), выпадает коричневый осадок гидроксида переменного состава,

---

* *Wangila G., Jordan R. B.* // Inorg. Chim. Acta. — 2003. — V. 343. — P. 347.

** *Solans X., Rius J., Miravitlles C.* // Z. Kristallogr. — 1981. — Bd. 157. — S. 207.

который при хранении или небольшом нагревании превращается в устойчивую оксогидроксоформу CoOOH, соответствующую природному минералу гетерогениту. В его структуре октаэдры $[CoO_6]$ сочленены общими ребрами в слои, объединенные друг с другом водородными связями (рис. 6.42). Осадок оксогидроксида не растворим в серной кислоте, но в смеси ее с пероксидом водорода или нитритом натрия, восстанавливающими кобальт(III) до соли кобальта(II), переходит в раствор*:



$$2CoOOH + 2H_2SO_4 + H_2O_2 = 2CoSO_4 + O_2\uparrow + 4H_2O$$

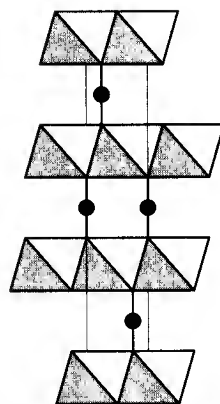
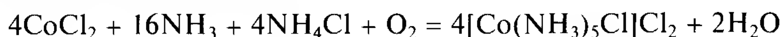


Рис. 6.42. Строение оксогидроксида CoOOH

При сплавлении с щелочами CoOOH дает кобальтаты(III), например $NaCoO_2$, Na_5CoO_4**, а при нагревании превращается в шпинель Co_3O_4.

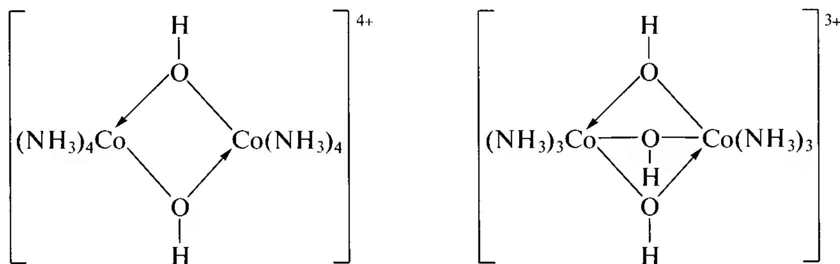
Для кобальта(III) характерны октаэдрические низкоспиновые комплексы. Наличие полностью заселенных t_{2g}-орбиталей делает их химически инертными и усложняет синтез по реакциям обмена. Общий метод получения комплексных соединений кобальта(III) заключается в окислении солей кобальта(II) в присутствии лиганда. Так, при пропускании воздуха через аммиачный раствор хлорида кобальта(II) появляется красное окрашивание, вызванное образованием аммиаката кобальта(III):



$$4CoCl_2 + 16NH_3 + 4NH_4Cl + O_2 = 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2H_2O$$

Окисление протекает в несколько стадий через образование коричневого интермедиата с мостиковой пероксогруппой, который может быть выделен в свободном виде.

Это вещество — наиболее известный биядерный пероксидный комплекс кобальта. В кислой среде он восстанавливается до соли кобальта(II), выделяя кислород, а под действием сильных окислителей приобретает один электрон и превращается в зеленый супероксокомплекс кобальта(III), в котором в качестве лиганда выступает супероксогруппа O_2^- (рис. 6.43). Получены также биядерные аммиакаты, содержащие две и даже три мостиковые гидроксогруппы***:



* В щелочной среде пероксид водорода окисляет кобальт(II) до кобальта(III).

** В структуре Na_5CoO_4 присутствуют изолированные тетраэдры $[CoO_4]$, что не свойственно кобальту(III); Na_xCoO_2 ($0,5 < x < 1$) построен из слоев октаэдров $[CoO_6]$, соединенных общими гранями; содержит Co^{III} и Co^{IV}; при температуре ниже 22 K обладает металлической проводимостью; см.: *Whangbo M.-H., Dai D.* // Inorg. Chem. — 2006. — V. 45. — P. 5989.

*** *Thewalt U.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1975. — Bd. 412. — S. 29; *Frank W., Hoffman K., Heck L.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1990. — V. 29. — P. 1158.

(желтый) (лилово-красный) (розовый)

H_2O, t

C(акт.) O_2, NH_3, NH_4^+; Cl^-, NH_3; t H_2O, H^+

O_2, NH_4^+; OH^-

(красный) (коричневый) (коричневый)

NH_3 (избыток), N_2; O_2, NH_4^+, NH_3; H^+, $-O_2$, $-NH_4^+$; $S_2O_8^{2-}$; $S_2O_8^{2-}$

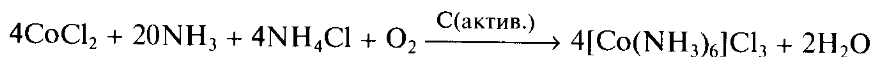
OH^-

(розовый) (зеленый) (зеленый)

Co Cl H_2O NH_3 NH_2 O

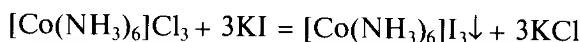
Рис. 6.43. Схема переходов между аммиакатами кобальта

В присутствии активированного угля при окислении аммиачного комплекса кобальта(II) образуется соль гексаамминкобальта(III), выпадающая в виде оранжево-желтых кристаллов:



$$4CoCl_2 + 20NH_3 + 4NH_4Cl + O_2 \xrightarrow{\text{C(актив.)}} 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

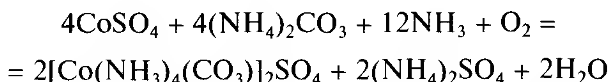
По сравнению с аналогичным комплексом кобальта(II) ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ обладает высокой термодинамической (константа устойчивости $1{,}62 \cdot 10^{35}$) и кинетической устойчивостью. Его часто используют для кристаллизации трехзарядных анионов больших размеров. Так, в виде солей с катионом $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ получены твердые хлоридные комплексы многих металлов: $[MCl_6]^{3-}$ (M^{3+} = = Fe, Sb, Bi), $[MCl_5]^{3-}$ (M^{2+} = Hg, Cd, Cu), $[Sb_2F_9]^{3-}$, $[Pb_4Cl_{11}]^{3-}$, а также цианидные, карбонатные и другие комплексные соли. Чем больше размер аниона, тем менее растворим комплекс. На этом основан метод получения оксалата или иодида:



$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3KI = [Co(NH_3)_6]I_3\downarrow + 3KCl$$

Разложение комплексов кислотами предполагает первоначальное протонирование уходящей группы. В случае катиона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ неподеленные пары молекул аммиака участвуют в образовании связей с атомом кобальта, поэтому комплекс оказывается очень устойчивым к действию даже концентрированных кислот — серной и азотной! Он может быть разрушен лишь горячими концентрированными растворами щелочей, которые вызывают депротонирование одной из молекул аммиака, приводящее к образованию интермедиата с координационным числом 5, стабилизированного за счет π-связывания.

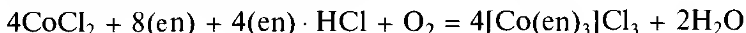
Производные тетраамминкобальта(III) получают, вводя в синтез наряду с аммиаком карбонат-ионы — бидентатные лиганды, которые легко удаляются протонированием:



$$4CoSO_4 + 4(NH_4)_2CO_3 + 12NH_3 + O_2 =$$
$$= 2[Co(NH_3)_4(CO_3)]_2SO_4 + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

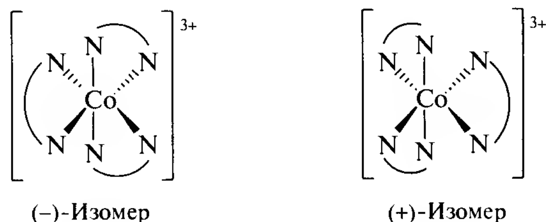
При охлаждении из раствора выделяются гранатово-красные призматические кристаллы. Обработка их раствором серной кислоты приводит к образованию сульфата *цис*-диакватетраамминкобальта(II) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$, из которого последовательной обработкой концентрированной серной и соляной кислотами получают зеленые кристаллы *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

Оранжево-желтые игольчатые кристаллы хлорида *трис*-(этилендиамин)кобальта(III) образуются при окислении хлорида кобальта кислородом воздуха или пероксидом водорода при pH, близком к нейтральному:



$$4CoCl_2 + 8(en) + 4(en) \cdot HCl + O_2 = 4[Co(en)_3]Cl_3 + 2H_2O$$

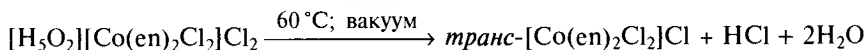
Соль представляет собой смесь двух оптических антиподов:



(−)-Изомер (+)-Изомер

Эти изомеры могут быть разделены кристаллизацией из растворов, содержащих оптически активную соль винной кислоты (+)-H_2tart. Правовращающий изомер $[(+)\text{-}Co(en)_3][(+)\text{-}tart]Cl \cdot 5H_2O$ кристаллизуется из раствора в форме темно-оранжевых кристаллов, а левовращающий остается в растворе. При кипячении раствора происходит рацемизация. Метод разделения оптически активных изомеров был впервые разработан А. Вернером в 1911 г. как раз на примере комплексов кобальта с этилендиамином*.

Если окисление хлорида кобальта в водном растворе этилендиамина проводить в солянокислой среде, то образуется зеленый *транс*-изомер *бис*-этилендиаминового комплекса $[H_5O_2][Co(en)_2Cl_2]Cl_2$. При слабом нагревании в вакууме он отщепляет воду и хлороводород без изменений в координационной сфере металла:

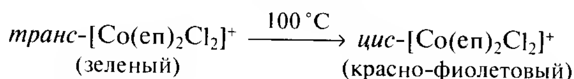


$$[H_5O_2][Co(en)_2Cl_2]Cl_2 \xrightarrow{60\,^\circ C;\ \text{вакуум}} \textit{транс}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl + HCl + 2H_2O$$

---

* Результаты современных исследований вернеровских комплексов представлены в статье: *Jackson W.G., McKeon J.A., Cortez S.* // Inorg. Chem. — 2004. — V. 43. — P. 6249.

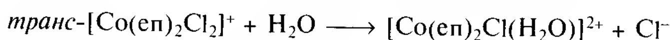
Кипячение водного раствора сопровождается изменением окраски из зеленой в красно-фиолетовую, что объясняется изомеризацией:



$$\textit{транс-}[Co(en)_2Cl_2]^+ \xrightarrow{100\,^\circ C} \textit{цис-}[Co(en)_2Cl_2]^+$$

(зеленый) (красно-фиолетовый)

а также замещением одного из атомов хлора на молекулу воды:



$$\textit{транс-}[Co(en)_2Cl_2]^+ + H_2O \longrightarrow [Co(en)_2Cl(H_2O)]^{2+} + Cl^-$$

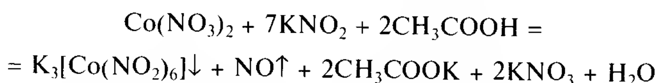
при этом образуется 28 % *цис-* и 72 % *транс-*изомера.

Атомы хлора в *бис*-этилендиаминовых комплексах могут быть легко замещены на другие галогены и псевдогалогены, например роданид, азид.

Нитро- и нитритокомплексы — пример изомерии лиганда

Нитрит-ион имеет два типа донорных атомов — атомы азота и кислорода, поэтому может координироваться через любой из них в зависимости от природы комплексообразователя. С мягкими кислотами Пирсона образуются нитрокомплексы, содержащие связь металл—азот, а с жесткими — нитритокомплексы, в которых металл связан с атомом кислорода. Для кобальта(III) известны оба типа координации, хотя более устойчивы нитрокомплексы.

При кипячении раствора соли кобальта, подкисленного уксусной кислотой, с избытком нитрита калия выпадает желтый осадок гексанитрокобальтата(III) калия:

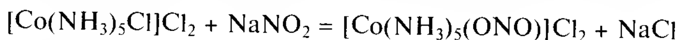


$$Co(NO_3)_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH =$$
$$= K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + 2CH_3COOK + 2KNO_3 + H_2O$$

В некоторых учебных изданиях это вещество ошибочно называют нитритокомплексом. В его структуре присутствуют ионы с геометрией правильного октаэдра (расстояния Co—N 0,198 нм; рис. 6.44)*. Изомерный ему гексанитритокомплекс не получен.

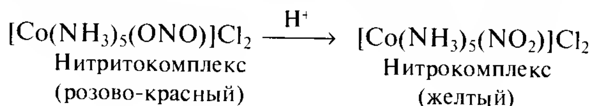
Натриевую соль синтезируют по аналогичной реакции, но выделяют из раствора высаливанием спиртом, так как она хорошо растворима в воде. Растворимость гексанитритокобальтатов(III) щелочных металлов, таким образом, понижается с ростом радиуса катиона. Натриевую соль используют в качестве реагента на ионы калия.

Взаимные переходы между нитрито- и нитроизомерами удобно изучать на пентаамминах. Розово-красный осадок нитритного комплекса образуется при замещении атома хлора в ионе пентаамминкобальта(III) на нитритную группу:



$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NaNO_2 = [Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2 + NaCl$$

В слабокислой среде нитритокомплекс превращается в желтый нитрокомплекс:



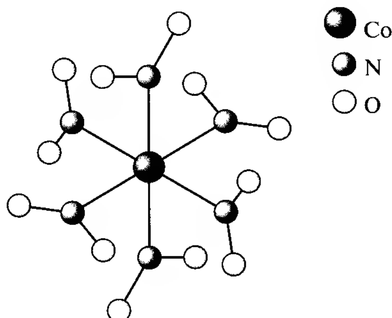
$$[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2 \xrightarrow{H^+} [Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$$

Нитритокомплекс (розово-красный) Нитрокомплекс (желтый)

---

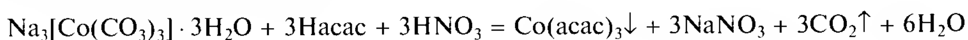
* *Громилов С. А., Байдина И. А., Алексеев В. И.* // Журн. неорган. химии. — 1992. — Т. 37. — Р. 615.

Рис. 6.44. Строение аниона $[Co(NO_2)_6]^{3-}$



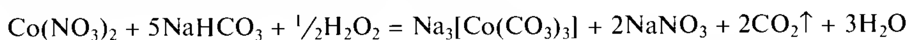
В твердом соединении изомеризация происходит спонтанно, но за более длительное время — в течение нескольких недель (константа скорости 10^{-4} $с^{-1}$ при температуре 58 °С). Обратный переход возможен лишь при фотохимической активации. Под действием кислот нитритный комплекс разрушается.

Среди комплексов с хелатирующими кислороддонорными лигандами наиболее известны *трис*-(оксалато)кобальтат(III) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$, образующийся при окислении *трис*-оксалатного комплекса кобальта(II), и зеленый ацетилацетонат $Co(acac)_3$ (см. рис. 6.40, *б*). Его получают окислением ацетилацетоната кобальта(II) пероксидом водорода или действием ацетилацетона на подкисленный раствор *трис*-(карбонато)кобальтата(III) натрия:



$$Na_3[Co(CO_3)_3]\cdot 3H_2O + 3Hacac + 3HNO_3 = Co(acac)_3\downarrow + 3NaNO_3 + 3CO_2\uparrow + 6H_2O$$

Исходный карбонатный комплекс синтезируют, действуя на нитрат кобальта гидрокарбонатом натрия и пероксидом водорода:



$$Co(NO_3)_2 + 5NaHCO_3 + {}^1/_2H_2O_2 = Na_3[Co(CO_3)_3] + 2NaNO_3 + 2CO_2\uparrow + 3H_2O$$

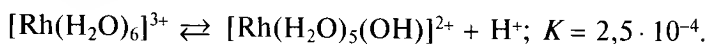
Соединения родия(III). Степень окисления +3 наиболее устойчива для родия. При взаимодействии оксида родия(III) с кислотами* образуются желтые растворы, содержащие диамагнитные (t_{2g}^6) ионы $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$. Из них кристаллизуются соли, например перхлорат $Rh(ClO_4)_3\cdot 6H_2O$, сульфат $Rh_2(SO_4)_3\cdot 14H_2O$ или квасцы $CsRh(SO_4)_2\cdot 12H_2O$. При выпаривании раствора сульфата, подкисленного серной кислотой, выделяются красные кристаллы состава $Rh_2(SO_4)_3\cdot 4H_2O$, по-видимому, представляющие собой комплексную кислоту, как и нитрат $Rh(NO_3)_3\cdot 2H_2O$, также имеющий красную окраску. Строение этих веществ неизвестно, ионы бария не дают с «красным» сульфатом осадка.

Благодаря конфигурации d^6 и высокой энергии расщепления аквакомплексы родия(III) необычайно инертны: обмен воды в $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ характеризуется константой скорости $2{,}2\cdot 10^{-9}$ $с^{-1}$, т.е. замена одной молекулы воды на другую происходит 1 раз в 14 лет.

---

* Прокаленный оксид Rh_2O_3 в кислотах не растворяется. Его переводят в раствор длительным кипячением с HCl. Образующийся розовый раствор гексахлорородата(III) разбавляют водой и кипятят. Появление желтой окраски свидетельствует о замещении части атомов хлора на молекулы воды.

Соли родия(III) в водных растворах сильно гидролизованы*:



$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Rh(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+;\ K = 2{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

В продуктах их гидролиза присутствуют биядерные гидроксокомплексы $[(H_2O)_4Rh(\mu_2\text{-}OH)_2Rh(H_2O)_4]^{4+}$.

Комплексы родия(III) во многом напоминают комплексы кобальта(III): они преимущественно октаэдрические и низкоспиновые, даже с лигандами слабого поля, например с фторидом (с этим лигандом кобальт(III) дает высокоспиновый комплекс). Все они диамагнитны и практически не проявляют окислительных свойств. Сходство с кобальтом распространяется и на важнейшие типы комплексных соединений, например пента- и гексаммины, цианидные и оксалатные комплексы. Известны также мостиковые супероксодимеры.

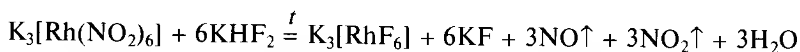
Катионные и нейтральные комплексы родия(III) подобно комплексам кобальта(III) химически инертны, а анионные комплексы родия в отличие от них более лабильны.

В химии родия(III) важную роль играют комплексные хлориды. Гексахлорородат(III) натрия $Na_3[RhCl_6]$ получают нагреванием смеси безводного трихлорида родия и хлорида натрия в токе хлора при температуре 300 °С. При растворении в воде и упаривании раствора вещество выделяется в виде гидрата интенсивно красного цвета.

При действии щелочи на водные растворы гексахлорородатов(III) или солей родия(III) выделяется лимонно-желтый осадок гидратированного оксида примерного состава $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$. Он растворяется в кислотах и горячих концентрированных растворах щелочей, образуя желтые растворы гидроксородатов $[Rh(OH)_6]^{3-}$. При сплавлении с щелочами оксид $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ превращается в родиты, например $NaRhO_2$** или $MgRh_2O_4$ со структурой шпинели.

Удобным исходным реагентом для синтеза соединений родия служит трихлорид, кристаллизующийся из растворов $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты. Состав выделяющихся темно-красных кристаллов примерно отвечает тригидрату $RhCl_3 \cdot 3H_2O$. В воде он образует розовые растворы, что объясняет название, данное элементу, которое происходит от греч. ροδον — роза. Их окраска обусловлена образованием хлоридных комплексов $[RhCl_6]^{3-}$.

При взаимодействии трихлорида родия с раствором оксалата образуются оксалатные комплексы, например $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$, существующий в форме двух оптических изомеров, а с раствором нитрита — нитритные, например $Li_3[Rh(NO_2)_6]$***. При сплавлении этого соединения с кислым фторидом щелочного металла может быть получен гексафторородат(III):



$$K_3[Rh(NO_2)_6] + 6KHF_2 \overset{t}{=} K_3[RhF_6] + 6KF + 3NO\uparrow + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

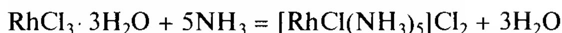
---

* *Banyai I., Glazer J., Read M. C.* // Inorg. Chem. — 1995. — V. 34. — P. 2423.

** *Hobbie K., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1988. — Bd. 565. — S. 106.

*** *Громилов С. А., Байдина И. А., Храненко С. П.* // Журн. неорган. химии. 1994. — Т. 39. — С. 109.

При нагревании раствора трихлорида родия с аммиаком и хлоридом аммония образуется светло-желтый осадок хлоропентаамминродия(III):

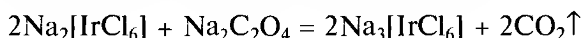


$$RhCl_3 \cdot 3H_2O + 5NH_3 = [RhCl(NH_3)_5]Cl_2 + 3H_2O$$

При нагревании его с водным раствором аммиака в запаянной ампуле могут быть получены бесцветные кристаллы $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$. Среди комплексов с хелатирующими лигандами отметим ацетилацетонат, состоящий из молекул $Rh(acac)_3$.

Угарный газ, а также органические вещества, содержащие карбонильную группу, восстанавливают трихлорид родия в водном растворе до карбонильных комплексов родия(I). Такая реакция, например, протекает с муравьиной кислотой или диметилформамидом*[1]. При взаимодействии трихлорида родия с цинком в аммиачном растворе в присутствии сульфат-ионов восстановление родия не происходит, а образуется гидридный комплекс родия(III) $[RhH(NH_3)_5]SO_4$*[2].

Соединения иридия(III). Желтый диамагнитный гексаакваион иридия(III) может быть получен при растворении гидратированного оксида в хлорной кислоте; в твердом виде он известен в квасцах $CsIr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$*[3]. Ион $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ является рекордсменом по инертности — обмен молекул координированной воды происходит за сотни лет! При действии щелочей на растворы солей иридия(III) выпадает зеленый осадок гидратированного оксида $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$, растворимый не только в кислотах, но и в щелочах с образованием гексагидроксоиридатов(III) $[Ir(OH)_6]^{3-}$. Соли иридия(III) в отличие от аналогичных соединений кобальта и родия на воздухе легко окисляются до иридия(IV). Их получают восстановлением иридия(IV) оксалатом натрия, взятым в стехиометрическом количестве, или сахарозой:



$$2Na_2[IrCl_6] + Na_2C_2O_4 = 2Na_3[IrCl_6] + 2CO_2\uparrow$$

При аффинаже под действием царской водки иридий частично переходит в раствор в форме гексахлороиридиевой(IV) кислоты. Для отделения от гексахлороплатината раствор до добавления ионов аммония обрабатывают сахарозой, при этом иридий восстанавливается до $H_3[IrCl_6]$. При действии хлорида аммония платина осаждается в форме $(NH_4)_2[PtCl_6]$, а иридий остается в растворе. Действием на $Na_3[IrCl_6]$ оксалатом калия получают $K_3[Ir(C_2O_4)_3]$.

Трихлорид иридия образует гидрат переменного состава, представляющий собой смесь различных хлороаквакомплексов*[4] — именно они придают его водным растворам грязно-зеленый цвет. Синтез и свойства пента- и гексаамминакатов иридия(III) аналогичны описанным выше для родия(III). Оба металла образуют оксоацетаты $[M_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3](CH_3COO)$, построенные идентично аналогичным соединениям алюминия, хрома(III), марганца(III), железа(III) и кобальта(III)*[5]. При восстановлении гидратированного диоксида хлороводородом получены темно-зеленые гигроскопичные кристаллы гидроксохлорида $Ir(OH)Cl_2$, легко растворимые в воде с образованием темно-зеленых растворов.

---

*[1] Кипячением $K_3[IrCl_6]$ с трифенилфосфином PPh_3 в диметилформамиде получают катализатор Васка $Ir(CO)(PPh_3)_2Cl$.

*[2] *Lemma K., Bakac A.* // Inorg. Chem. — 2004. — V. 43. — P. 4505.

*[3] *Armstrong R.S., Beattie J.H., Best S.P.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1983. — P. 1973.

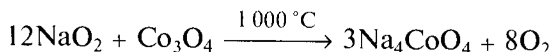
*[4] *Wilkinson G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1993. — P. 3219.

*[5] Обзор оксоацетатов трехзарядных катионов представлен в работе: *Cannon R.D., White R.P.* // Progr. Inorg. Chem. — 1988. — V. 36. — P. 195.

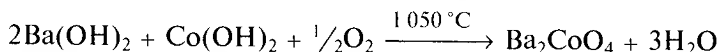
Соединения элементов в высоких степенях окисления

Устойчивость высоких степеней окисления возрастает вниз по группе. Если соединения кобальта(IV) и родия(IV) неустойчивы и проявляют свойства сильных окислителей, то степень окисления +4 для иридия в некоторых случаях оказывается наиболее стабильной.

Соединения кобальта(IV). Черный порошок гидратированного диоксида $CoO_2 \cdot xH_2O$ считают конечным продуктом окисления солей кобальта в щелочных растворах гипохлоритом или озоном, однако это вещество до сих пор не изучено. Красно-коричневые кобальтаты(IV), полученные окислением надпероксидами или кислородом:



$$12NaO_2 + Co_3O_4 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} 3Na_4CoO_4 + 8O_2$$



$$2Ba(OH)_2 + Co(OH)_2 + {}^1\!/_2O_2 \xrightarrow{1\,050\,^\circ C} Ba_2CoO_4 + 3H_2O$$

состоят из отдельных тетраэдров $[CoO_4]$ или из октаэдров $[CoO_6]$, связанных общими ребрами в бесконечные цепи.

Кобальт(IV) может быть стабилизирован во фториде $Cs_2[CoF_6]$, гетерополисоединении $K_6CoMo_9O_{32} \cdot 6H_2O$, образующемся при окислении соли кобальта(II) персульфатом в присутствии гептамолибдата, а также в комплексах с дитиокарбаматами и макроциклическими лигандами.

Соединения родия(IV), (V), (VI). Соединения родия в высоких степенях окисления немногочисленны. Многие соединения, образующиеся при окислении щелочных растворов комплексов родия(III), как доказано в настоящее время, являются комплексами родия(III). Например, при синтезе клауссовой сини, осуществляемом пропусканием хлора через щелочной раствор трихлорида родия, происходит окисление двух гидроксогрупп до O_2^-, а степень окисления родия остается неизменной:



$$4RhCl_3 + 3Cl_2 + 12NaOH + 4H_2O = 2[Rh_2(OH)_2(H_2O)_4(\mu\text{-}O_2)]Cl_3 + 12NaCl$$

Клауссова синь представляет собой, таким образом, супероксокомплекс родия(III)*.

Среди немногих достоверных соединений родия(IV) известны хлоридные комплексы, например зеленый $Cs_2[RhCl_6]$, образующийся при окислении гексахлорородата(III) сульфатом церия(IV) и хлором. Водой он разлагается с выделением хлора. При сплавлении порошка родия с щелочами могут быть получены родаты(IV), например Na_2RhO_3. Окислением гидроксородатов(III) гипобромитом получены красные растворы, из которых ионы бария осаждают зеленый $Ba[Rh(OH)_6]$**.

Химия родия(V) представлена фторидом RhF_5 и фторородатами(V), например $Cs[RhF_6]$, а также смешанными оксидами, например Sr_3NaRhO_6***.

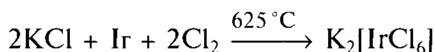
---

* *Ellison I. J., Gillard Z. R. D., Moszner M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1994. — P. 2531.
** *Бардин М. Б.* // Коорд. химия. — 1977. — Т. 3. — С. 247.
*** *Reisner B. A., Stacy A. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1998. — V. 120. — P. 9682.

Соединения родия(VI) удается стабилизировать лишь в составе молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов. Содержащиеся в них ионы $[RhO_2(OH)_4]^{2-}$ получают окислением гипобромитом в щелочном растворе[*1].

Соединения иридия(IV), (V). Для иридия степень окисления +4 более устойчива, чем для других элементов группы. Окисление гексааkваиона иридия(III) электрохимически или солями церия(IV) приводит к зеленовато-коричневым растворам соединений иридия(V), которые в течение нескольких часов, окисляя воду, становятся сине-фиолетовыми — в них содержатся катионы иридия(IV) $[(H_2O)_4Ir(\mu\text{-}OH)_2Ir(H_2O)_4]^{6+}$ и $[(H_2O)_4Ir{-}O{-}Ir(H_2O)_4]^{6+}$, а затем желтыми — в результате превращения в соли иридия(III)[*2]. В твердом виде соли иридия(IV) с кислородсодержащими анионами выделить не удалось. Окисление оксоацетата иридия(III) озоном[*3] также приводит к синим растворам, в которых часть атомов иридия в трехъядерных катионах окислена до состояния +4. Комплексные соединения иридия(IV) получены и в твердом виде. Так, окисление оксалатного комплекса иридия(III) хлором приводит к образованию $Cs_2[IrCl_4(C_2O_4)]$, аммиаката — к $[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.

Наиболее устойчивы галогенидные комплексы иридия(IV), например гексахлороиридат(IV), образующийся при хлорировании смеси порошка иридия с хлоридом калия:



$$2KCl + Ir + 2Cl_2 \xrightarrow{625\,^\circ C} K_2[IrCl_6]$$

Соль представляет собой темно-красные кристаллы, растворимые в воде. По реакциям обмена может быть получена и иридийхлороводородная кислота $H_2[IrCl_6]$, кристаллизующаяся из водных или спиртовых растворов в виде темно-красных игольчатых кристаллов.

Действием щелочи на хлороиридаты(IV) получают черный осадок гидратированного оксида $IrO_2 \cdot 2H_2O$, легко растворимый в соляной кислоте. При температуре 350 °С он полностью обезвоживается, превращаясь в оксид IrO_2. Сплавлением оксида IrO_2 с щелочами получены иридаты(IV), например Na_2IrO_3, $CaIrO_3$, а также Cs_4IrO_4[*4], в котором содержатся плоскоквадратные анионы IrO_4^{4-}.

При кипячении раствора гексахлороиридата(IV) в концентрированной H_2SO_4 в присутствии сульфата калия образуются кристаллы $K_{10}[Ir_3O(\eta_2\text{-}SO_4)_6(SO_4)_3]$, а в присутствии сульфата аммония — $(NH_4)_4[Ir_3N(\eta_2\text{-}SO_4)_6(H_2O)_3]$. Оба вещества имеют структуру оксоацетатов металлов(III) с мостиковыми η_2-сульфатными группами. В основе структур лежит равносторонний треугольник из атомов иридия, в центре которого находится атом кислорода или азота. В оксокомплексе три дополнительные сульфатные группы являются монодентатными, они занимают места, которые в оксоацетатах принадлежат молекулам воды. В оксокомплексе два атома иридия имеют степень окисления +3, а один атом +4, в нитридном комплексе — два атома иридия(IV) и один атом иридия(III).

Соединения иридия(V) немногочисленны. Среди них следует упомянуть фосфиновые гидридные комплексы $IrH_5(PR_3)_2$, имеющие форму пентагональ-

---

[*1] *Долженко В.Д., Ермилов А.Ю., Авдей А.В., Киселев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. — 2005. — Т. 50. — С. 514.

[*2] *Richens D.T.* // Inorg. Chem. — 1989. — V. 28. — P. 954.

[*3] *Bino A.* // Inorg. Chim. Acta. — 1993. — V. 213. — P. 99.

[*4] *Mader K., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1992. — Bd. 604. — S. 30.

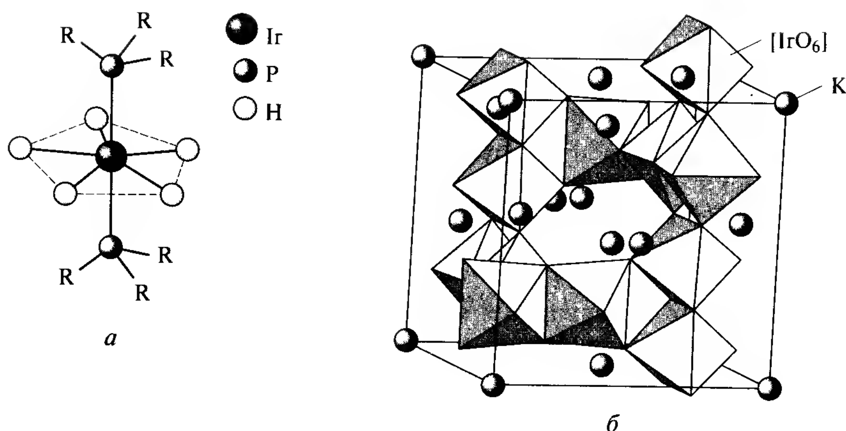
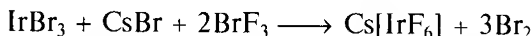


Рис. 6.45. Строение соединений иридия(V):
а — $IrH_5(PR_3)_2$; *б* — $KIrO_3$

ной бипирамиды (рис. 6.45, *а*); гексафтороиридат, образующийся при фторировании трибромида иридия трифторидом брома в присутствии соли щелочного металла:



$$IrBr_3 + CsBr + 2BrF_3 \longrightarrow Cs[IrF_6] + 3Br_2$$

и иридаты(V), например $KIrO_3$ — продукт спекания иридия с надпероксидом калия. Структура этого соединения построена из октаэдров $[IrO_6]$, соединенных общими вершинами (рис. 6.45, *б*)*.

6.8. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 10-Й ГРУППЫ

Хотя для всех металлов 10-й группы наиболее стабильна степень окисления +2, с увеличением порядкового номера элемента наблюдается тенденция к росту устойчивости соединений в степени окисления +4. Взаимные переходы между этими степенями окисления наиболее характерны для комплексов платины. Как и в других группах переходных элементов, с увеличением порядкового номера возрастает доля ковалентности связи металл—лиганд, что препятствует образованию простых катионных форм, например солей, и увеличивает устойчивость комплексных соединений, преимущественно анионных. Так, из водных растворов ионы никеля(II) в отсутствие конкурирующих лигандов выделяются в форме аквакомплексов; это менее характерно для палладия(II) и совсем нетипично для платины(II).

Соединения элементов в низких степенях окисления

Нульвалентное состояние металлов стабилизируют мягкие лиганды с π-акцепторными свойствами: цианиды, карбонил, непредельные углеводоро-

* *Hoppe R.*, *Claes K.* // J. Less-Common Metals. — 1975. — V. 43. — P. 129.

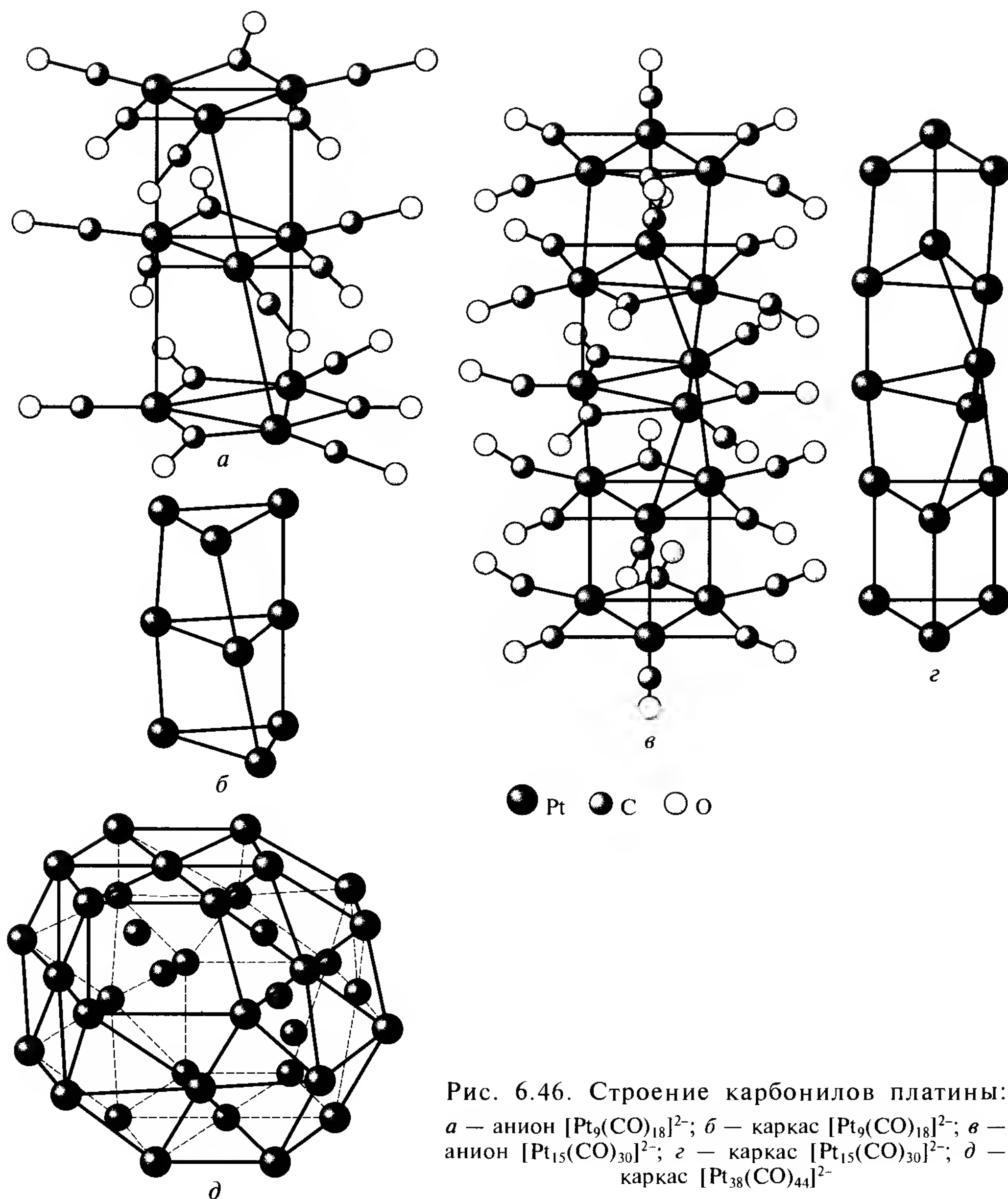


Рис. 6.46. Строение карбонилов платины:
а — анион $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$; *б* — каркас $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$; *в* — анион $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$; *г* — каркас $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$; *д* — каркас $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$

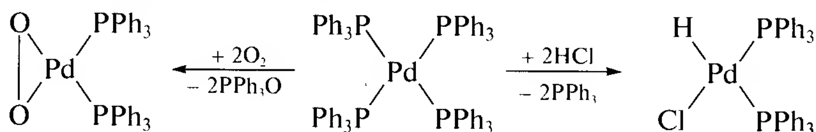
ды, фосфины. Образование π-связи металл—лиганд в этом случае приводит к уменьшению отрицательного заряда на атоме металла с электронной конфигурацией d^{10}. По комплексообразующей способности все три металла 10-й группы сходны. Для них характерны низкие координационные числа и координационно ненасыщенные соединения.

В отличие от палладия и платины никель при слабом нагревании в атмосфере СО образует карбонил $Ni(CO)_4$, представляющий собой ядовитую бесцветную жидкость (температура кипения 42 °С), состоящую из тетраэдриче-

ских молекул. На воздухе вещество легко окисляется, а растворы щелочных металлов в жидком аммиаке восстанавливают его до карбонильных кластеров $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ и $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$. Для палладия и платины также известны карбонильные кластеры, построенные из треугольников $[M_3]$, расположенных параллельно друг другу и соединенных связями металл—металл (рис. 6.46, *а*). В более сложном анионе $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ (рис. 6.46, *д*) расположение всех карбонильных лигандов не удается установить методом рентгеноструктурного анализа из-за большого числа тяжелых атомов. Эти соединения получают восстановлением гексахлороплатинатов монооксидом углерода*.

Восстановление цианидного комплекса никеля(II) калием в жидком аммиаке приводит к образованию желтого осадка диамагнитного гексацианоникелата(0) $K_4[Ni(CN)_4]$. Триметилфосфит восстанавливает хлорид никеля(II) до комплекса $[Ni(P(OCH_3)_3)_4]$, а борогидрид натрия в присутствии трифенилфосфина PPh_3 превращает $[PdCl_4]^{2-}$ в $Pd(PPh_3)_4$. Все эти вещества состоят из тетраэдрических молекул, что соответствует расположению лигандов на максимальном удалении друг от друга. Отсутствие стабилизации кристаллическим полем (конфигурация d^{10}) свидетельствует о существенном ковалентном вкладе, вызванном перекрыванием заполненных *d*-орбиталей металла и вакантных орбиталей лиганда.

Многие из этих веществ вступают в реакции окислительного присоединения, однако в отличие от родия и иридия эти процессы, как правило, не сопровождаются увеличением координационного числа:



Соединения элементов в степени окисления +2

Степень окисления +2 наиболее устойчива для всех трех элементов, если не принимать во внимание, что платиновые металлы наиболее стабильны в форме простых веществ. Ионы этих металлов имеют электронную конфигурацию d^8, для которой при высоком значении энергии расщепления оказываются устойчивыми плоскоквадратные комплексы. Поскольку энергия расщепления значительно возрастает в ряду Ni—Pd—Pt, палладий и платина образуют исключительно плоскоквадратные комплексы даже с лигандами слабого поля (табл. 6.11). Для никеля(II) характерно большое разнообразие геометрических форм, реализация которых зависит от совместного влияния стерических и электронных факторов.

Соединения никеля(II). Многие соединения никеля(II) по строению, физическим и некоторым химическим свойствам напоминают аналогичные соединения кобальта(II), что объясняется близостью ионных радиусов. Однако в отличие от соединений кобальта(II) они гораздо более устойчивы к окислению и на воздухе существуют даже в сильнощелочных средах.

* Карбонилы палладия подробно рассмотрены в обзоре: *Стромнова Т.А., Моисеев И.И.* // Успехи химии. — 1998. — Т. 67. — С. 542.

Таблица 6.11

Характеристики комплексов металлов 10-й группы с различной геометрией

Характеристика	Геометрия комплекса		
	октаэдрическая	тетраэдрическая	квадратная
Характер расщепления *d*-орбиталей центрального атома	d_{z^2} ↑, $d_{x^2-y^2}$ ↑ d_{xy} ↑↓, d_{xz} ↑↓, d_{yz} ↑↓	d_{xy} ↑↓, d_{xz} ↑, d_{yz} ↑ $d_{x^2-y^2}$ ↑↓, d_{z^2} ↑↓	$d_{x^2-y^2}$ — d_{xy} ↑↓ d_{z^2} ↑↓ d_{xz} ↑↓, d_{yz} ↑↓
Магнитные свойства	Парамагнитные	Парамагнитные	Диамагнитные
Тип лигандов, образующих комплексы никеля(II)	Лиганды слабого, среднего поля и хелатирующие лиганды	Объемные лиганды, лиганды слабого поля	Лиганды сильного поля и объемные хелатирующие лиганды
Окраска комплексов Ni(II)	Зеленая, фиолетовая	Желто-зеленая	Красно-коричневая
Тип лигандов, образующих комплексы Pd(II) и Pt(II)	—	—	Все лиганды
Примеры комплексов	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $Ni_3(acac)_6$	$[NiCl_4]^{2-}$ $[NiBr_2(PPh_3O)_2]$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

Ион гексаакваникеля(II) придает растворам солей и кристаллогидратам яркую зеленую окраску. Нитрат $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, сульфат $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ («зеленый купорос») и перхлорат $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ изоморфны аналогичным соединениям кобальта. Интересно, что гексагидрат хлорида никеля в отличие от хлорида кобальта представляет собой молекулярный комплекс *транс*-$[Ni(H_2O)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$, однако в растворе ионы хлора замещаются молекулами воды. Хотя скорость обмена воды в координационной сфере $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ на два порядка ниже, чем для аналогичных ионов железа и кобальта, в целом комплексы никеля(II) лабильны.

При действии щелочей на водные растворы солей никеля выпадает яблочно-зеленый студенистый осадок гидроксида $Ni(OH)_2$, со временем приобретающий структуру, аналогичную гидроксидам кобальта(II) и железа(II) (см. рис. 6.34). Гидроксид $Ni(OH)_2$ — основание ($K_b = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$) и в отличие от гидроксида кобальта(II) не растворяется даже в концентрированных щелочах.

Как и в случае гидроксида кобальта, помимо гексагонального β-$Ni(OH)_2$ описана более рыхлая α-форма, а также гидраты $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $2Ni(OH)_2 \cdot 1{,}5H_2O$. Сульфат никеля образуется при растворении металла в 30%-й серной кислоте, в которую для ускорения реакции добавляют азотную кислоту. На холоду он кристаллизуется из вод-

ных растворов в виде гептагидрата $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, который при нагревании до 280 °С полностью отщепляет воду, превращаясь в желтый порошок. При температуре выше 700 °С $NiSO_4$ разлагается на оксид NiO, сернистый газ и кислород. С сульфатами щелочных металлов сульфат никеля образует двойные соли состава $M_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, по строению напоминающие соль Мора. При действии на сульфат никеля щелочью, взятой в недостатке, образуются осно́вные сульфаты, которые под действием щелочи легко переходят в гидроксид. Сульфиты никеля по составу и свойствам напоминают сульфиты кобальта.

Нитрат никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ образует красивые изумрудно-зеленые кристаллы. При температуре выше 150 °С он разлагается с образованием осно́вной соли, а при 350 °С — оксида.

Яблочно-зеленый хлопьевидный осадок фосфата $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ образуется аналогично фосфату кобальта. Он взаимодействует с кислотами и раствором аммиака. При осаждении фосфатом аммония выпадает двойная соль $[Ni(H_2O)_6]NH_4PO_4$. Удалось получить также фосфит $NiHPO_3 \cdot H_2O$ и даже гипофосфиты $Ni(H_2PO_2)_2(H_2O)_6$, $Ni(H_2PO_2)Cl \cdot H_2O$*.

Средний карбонат никеля $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ осаждают гидрокарбонатом натрия. Обезвоживание соли нагреванием в открытом сосуде приводит к ее гидролизу, поэтому безводный продукт получают нагреванием гидрата в запаянной ампуле. При использовании гидрокарбоната аммония образуются мелкие яблочно-зеленые кристаллы двойной соли $NH_4HCO_3 \cdot NiCO_3 \cdot 4H_2O$. Действие на соли никеля растворами средних карбонатов приводит к образованию различных осно́вных солей, например состава $Ni_3(CO_3)(OH)_4 \cdot 4H_2O$. При нагревании суспензии осно́вного карбоната в автоклаве в атмосфере углекислого газа может быть получен светло-зеленый порошок кислой соли $Ni(HCO_3)_2$. Описан также карбонатный комплекс $K_2[Ni(CO_3)_2(H_2O)_4]$**.

Среди силикатов никеля наиболее известен островной ортосиликат Ni_2SiO_4, встречающийся в природе в виде минерала либенбергита. Он образуется при спекании оксида никеля с кремнеземом.

Ацетат и оксалат никеля по строению и свойствам близки аналогичным соединениям кобальта.

Для химии никеля(II) практически не характерны восстановительные свойства, о чем говорит, например, возможность получения кристаллической соли с таким сильным окислителем, как пербромат. Гидроксид никеля(II) в отличие от гидроксида кобальта не окисляется пероксидом водорода, а реагирует лишь с более сильными окислителями, например гипохлоритом.

При действии на соли никеля избытком концентрированного раствора аммиака образуется фиолетовый раствор, содержащий гексаамминокомплексы:



$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O; \; K = 1{,}02 \cdot 10^8$$

Никель, таким образом, гораздо легче образует аммиакаты, чем марганец, железо и кобальт: значения констант устойчивости амминокомплексов существенно возрастают при движении по 3*d*-ряду. Гексаммиакаты легко кристаллизуются при наличии в растворе объемного аниона, например иодида, перхлората или гексацианоферрата(II). При нагревании или длительном хранении они отщепляют часть аммиака, превращаясь в зеленые тетраммиакаты.

Действием раствора аммиака на нитрат или сульфат никеля получают фиолетовые растворы, из которых кристаллизуются соли тетраамминдиакваникеля(II), например

---

* *Marcos M. D., Amoros P., Sapina F.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 5044.

** *Zheng Y. Q., Adam A.* // Acta Cryst. C. — 1994. — V. 50. — P. 1422.

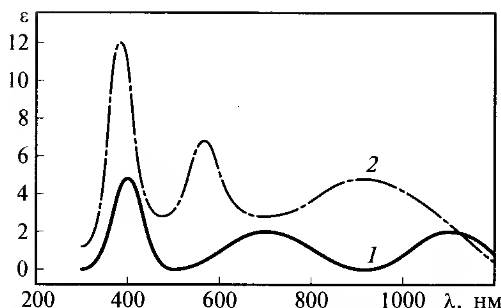


Рис. 6.47. Электронные спектры поглощения ионов $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (*1*), $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (*2*)

транс-$[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$. Молекулы воды в координационной сфере никеля могут быть замещены на нитрит, тиоцианат и другие лиганды. При замещении воды в катионе гексааквaникеля на нитрит-ионы образуется нитрокомплекс $K_4[Ni(NO_2)_6]$*.

Никелаты(II), например K_2NiO_2, $BaNiO_2$, Ba_3NiO_4, получают спеканием оксидов или карбонатов. В соединении K_2NiO_2** содержатся линейные ионы $[O—Ni—O]^{2-}$.

Замена молекулы воды на молекулы аммиака в координационной сфере никеля приводит к изменению окраски от ярко-зеленой до сине-фиолетовой. Это объясняется увеличением энергии расщепления в ряду H_2O — NH_3, что и обусловливает смещение полос поглощения в электронном спектре (рис. 6.47).

Действием ацетилацетона на раствор соли никеля(II) в присутствии основания получают голубой осадок гидрата *транс*-$[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$, представляющего собой октаэдрический комплекс. При нагревании в вакууме он теряет воду и сублимируется в форме зеленого тримера $Ni_3(acac)_6$ (см. рис. 6.40, *г*), в котором все атомы никеля сохраняют октаэдрическую геометрию.

Плоскоквадратные комплексы никеля образуются преимущественно с лигандами сильного поля, вызывающими значительное расщепление. Примерами могут служить желтый тетрацианоникелат(II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$, красный диметилглиоксимат $Ni(Hdmg)_2$, предложенный Чугаевым в качестве реактива на ионы никеля (рис. 6.48). Дикетонаты никеля(II) с объемными заместителями, например *трет*-бутилом, также имеют плоскоквадратную геометрию. Некоторые из них могут быть получены в виде двух изомеров: зеленого тримера с октаэдрической координацией никеля и красного мономера с плоскоквадратной геометрией.

Тетраэдрические комплексы характеризуются незначительной энергией расщепления и устойчивы исключительно благодаря тому, что в тетраэдре лиганды расположены на максимальном удалении друг от друга. Геометрический фактор становится наиболее значимым в случае объемных лигандов, которые при расположении в одной плоскости испытывают сильное взаимное отталкивание. Наиболее изучены галогенидные комплексы, легко кристаллизующиеся из этанольных растворов в присутствии объемных катионов:



$$NiCl_2 + 2[N(C_4H_9)_4]Cl = [N(C_4H_9)_4]_2[NiCl_4]$$

* *Grey I. M., Hitchman M.A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1994. — P. 95.

** *Rieck H., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1973. — Bd. 400. — S. 311; Inorg. Chem. — 1988. — V. 27. — P. 2506.

$H_3C-C(=N-OH)-C(=N-OH)-CH_3$

Диметилглиоксим (H_2dmg)

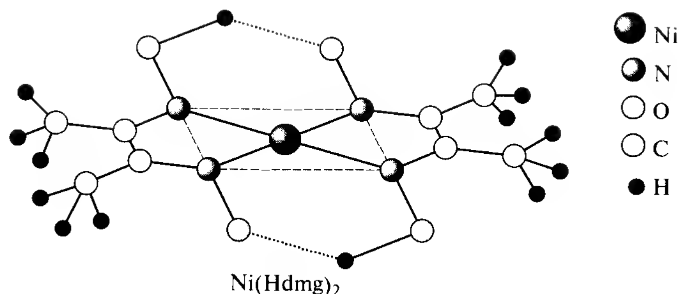


Рис. 6.48. Строение диметилглиоксимата никеля $Ni(Hdmg)_2$

Поскольку образование квадратных комплексов более благоприятно энергетически, а тетраэдрических — благодаря стерическому фактору, в некоторых случаях между обеими формами существует равновесие. Взаимные превращения: квадратный комплекс $\rightleftarrows$ тетраэдрический комплекс — сопровождаются изменением спина, распариванием электронов и поэтому замедленны настолько, что их легко наблюдать. Бромидный комплекс никеля с этилдифенилфосфином $P(Et)(Ph)_2$ при охлаждении становится плоскоквадратным, а при повышении температуры до комнатной — тетраэдрическим. Этот переход сопровождается изменениями магнитного момента и окраски (рис. 6.49).

Возможность повышения координационного числа от 4 до 5 и 6 объясняется способностью плоскоквадратных комплексов никеля присоединять дополнительные лиганды, образуя красные пятикоординационные комплексы:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + CN^- \rightleftarrows [Ni(CN)_5]^{3-};\ K = 0{,}2.$$

Крупные катионы позволяют выделить пентацианоникелат в кристаллическом виде, например $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$. В зависимости от природы катиона анион имеет форму квадратной пирамиды или тригональной бипирамиды.

Br
Ni
Br
$(Ph)_2(Et)P$
$P(Et)(Ph)_2$
Охлаждение
Нагревание
Br
$P(Et)(Ph)_2$
Ni
$(Ph)_2(Et)P$
Br

Зеленый

$\mu_{эф} = 3{,}2$ м.Б.

Красный

$\mu_{эф} = 0$ м.Б.

Рис. 6.49. Изомеризация бромидного комплекса никеля(II) с этилдифенилфосфином $[NiBr_2(P(Et)(Ph)_2)_2]$

Фторид-ионы, обладая небольшим радиусом, образуют октаэдрические комплексы. Интересно, что соль состава $K_2[NiF_4]$ состоит из октаэдров $[NiF_6]$, частично связанных общими вершинами в структуру, производную от структуры перовскита (рис. 6.50).

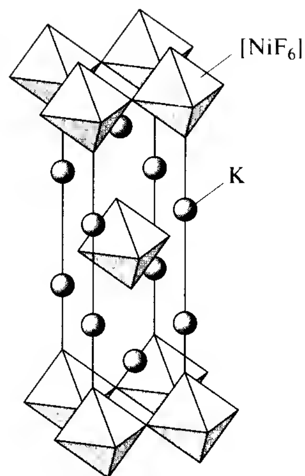


Рис. 6.50. Строение комплекса $K_2[NiF_4]$

При движении вниз по группе устойчивость степени окисления +2 постепенно понижается. Если для палладия степень окисления +2 по-прежнему наиболее устойчива и соединения палладия(II) практически не проявляют восстановительных свойств, то комплексные соединения платины легко могут быть окислены до +4.

В ряду Ni — Pd — Pt уменьшается склонность к образованию простых катионных форм; это проявляется в том, что простые соли платины практически неизвестны.

Соединения палладия(II) и платины(II). Комплексы палладия(II) и платины(II) с любыми лигандами подобно комплексам никеля(II) с лигандами сильного поля низкоспиновые, диамагнитные и имеют плоскоквадратную геометрию, что объясняется существенным увеличением энергии расщепления от Ni(II) к Pt(II). Важным свойством этих комплексов является их кинетическая инертность, особенно ярко выраженная у платины. Это позволило тщательно изучить механизм замещения в плоскоквадратных комплексах платины(II) и выявить факторы, влияющие на направление протекания процесса.

Из раствора, полученного растворением палладия в азотной кислоте, кристаллизуются коричневые кристаллы нитрата $Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$, имеющие молекулярное строение* (рис. 6.51). Азотный ангидрид отнимает от него воду, переводя в безводную соль $Pd(NO_3)_2$, содержащую мостиковые нитратные группы. В концентрированных растворах нитрата в координационную сферу палладия входит анион NO_3^-, при разбавлении раствора происходит гидролиз, заканчивающийся выпадением студенистого желтовато-коричневого осадка гидратированного оксида $PdO \cdot nH_2O$. При хранении он темнеет, постепенно теряя воду, однако полной дегидратации достичь не удается вследствие частичного разложения на простые вещества. Растворы оксида палладия в хлорной кислоте содержат плоскоквадратные катионы $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, однако кристаллические структуры, в которых бы они присутствовали, пока не известны.

В результате взаимодействия гидратированного оксида палладия с щелочами образуются тетрагидроксопалладаты(II)**, в состав которых входит плоскоквадратный ион $[Pd(OH)_4]^{2-}$.

При выпаривании раствора, полученного взаимодействием металла со смесью серной и азотной кислот, выделяются темно-красные кристаллы сульфа-

---

* *Laligant Y., Ferey G., Le Bail A.* // Mater. Res. Bull. — 1991. — V. 26. — P. 2.

** *Ильинец А. М., Иванов-Емин Б. Н., Петрищева Л. П.* // Коорд. химия. — 1987. — Т. 13. — С. 1660; *Зайцев Б. Е., Иванов-Емин Б. Н., Петрищева Л. П.* // Журн. неорган. химии. — 1991. — Т. 36. — С. 134.

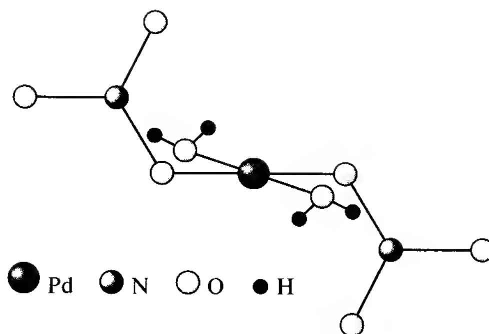


Рис. 6.51. Строение $Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$

та $PdSO_4$. На воздухе соль расплывается вследствие гидролиза. Из раствора нитрата палладия цианид-ионы осаждают желтую соль $Pd(CN)_2$. Красный роданид $Pd(SCN)_2$ получают действием на $K_2[PdCl_4]$ роданидом калия. В избытке роданида он растворяется, образуя комплекс $K_2[Pd(SCN)_4]$. Коричневый перхлорат $Pd(ClO_4)_2(H_2O)_4$ выделяют выпариванием раствора палладия в смеси азотной и хлорной кислот до появления паров хлорной кислоты.

Для платины(II) простые неорганические соли, содержащие акваионы, неизвестны, хотя доказано, что ионы $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ содержатся в растворах, полученных действием на $K_2[PtCl_4]$ перхлората серебра. Неустойчивость аквакатиона платины отчасти объясняется легкостью депротонирования координированных молекул воды с образованием гидроксокомплексов, часто представляющих собой димеры.

При действии щелочи на тетрахлороплатинаты(II) или на растворы перхлората платины(II) при pH 4 выпадает белый осадок гидратированного оксида $PtO \cdot H_2O$*, который в отличие от аналогичного соединения палладия легко окисляется на воздухе до черного PtO_2, а при нагревании в инертной атмосфере образует смесь диоксида и платины. В избытке щелочи может быть получен раствор, содержащий ионы гидроксоплатинаты(II) $[Pt(OH)_4]^{2-}$, однако при попытке концентрирования они диспропорционируют на платину и $[Pt(OH)_6]^{2-}$.

Восстановлением платинохлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6]$ формиатом в уксуснокислой среде получен ацетат платины, представляющий собой тетрамерный кластер $Pt_4(CH_3COO)_8$ (рис. 6.52, *а*). Аналогичное соединение палладия представляет собой тример $Pd_3(CH_3COO)_6$, но без связей металл—металл (рис. 6.52, *б*). Его получают взаимодействием палладия с ледяной уксусной кислотой, содержащей небольшое количество азотной кислоты. В обоих соединениях атом металла находится в плоско-квадратном окружении атомов кислорода. При растворении в органических растворителях, например в бензоле, тримеры в отличие от тетрамеров распадаются.

Координационная химия палладия(II) и платины(II) имеет много общего, что позволяет обсуждать их комплексы вместе.

Важнейшим исходным соединением палладия служит тетрахлоропалладат(II) калия $K_2[PdCl_4]$, выпадающий в виде желтовато-коричневых кристаллов при добавлении хлорида калия к раствору палладия в царской водке,

* *Elding L.J.* // Inorg. Chim. Acta. — 1976. — V. 20. — P. 65.

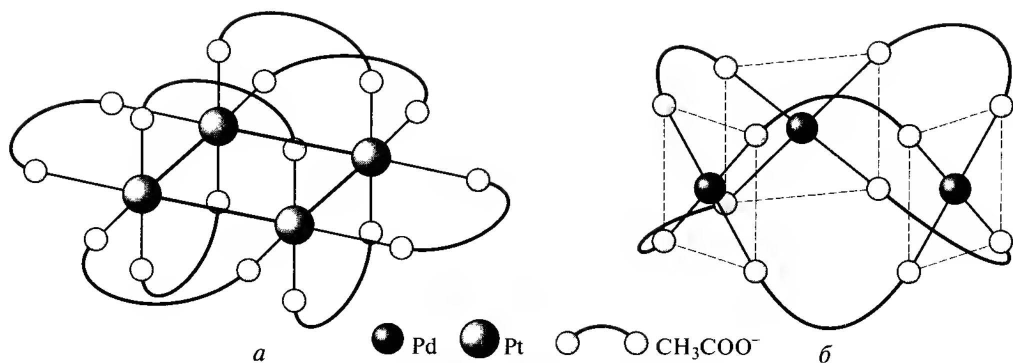
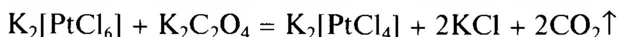


Рис. 6.52. Строение ацетатов $Pt_4(CH_3COO)_8$ (*а*), $Pd_3(CH_3COO)_6$ (*б*)

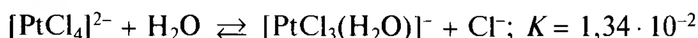
несколько раз выпаренному и растворенному в соляной кислоте для удаления нитрат-ионов. Аналогичную платиновую соль, часто называемую тетрахлороплатинитом (тетрахлороплатинатом(II)), получают восстановлением гексахлороплатината(IV) $K_2[PtCl_6]$ гидразином или оксалатом калия:



$$K_2[PtCl_6] + K_2C_2O_4 = K_2[PtCl_4] + 2KCl + 2CO_2\uparrow$$

При охлаждении раствора соль выделяется в виде призматических кристаллов красного цвета, мало растворимых в холодной воде. В водных растворах тетрахлоропалладатов(II) и тетрахлороплатинатов(II) существуют сложные равновесия между ионами $[MCl_4]^{2-}$ и продуктами замещения в них атомов хлора на молекулы воды.

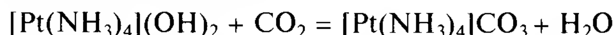
Константы равновесия реакций замещения имеют более высокие значения в случае платины:



$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3(H_2O)]^- + Cl^-;\ K = 1{,}34 \cdot 10^{-2}$$

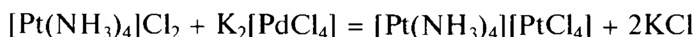
но благодаря инертности процесс протекает с крайне низкой скоростью.

При взаимодействии ионов $[MCl_4]^{2-}$ с избытком водного раствора аммиака образуются бесцветные растворы тетраамминов $[M(NH_3)_4]^{2+}$, катионы которых кристаллизуются со многими анионами. Хлорид тетраамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ исторически называют хлоридом первого основания Рейзе. Действием на него влажным оксидом серебра(I) удается получить первое основание Рейзе $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$. Подобно щелочам оно поглощает из воздуха углекислый газ, превращаясь в карбонат:



$$[Pt(NH_3)_4](OH)_2 + CO_2 = [Pt(NH_3)_4]CO_3 + H_2O$$

Сливание растворов хлорида тетраамминплатины(II) и тетрахлороплатината(II) приводит к выпадению темно-зеленых кристаллов соли Магнуса:



$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2[PdCl_4] = [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2KCl$$

в структуре которого чередуются плоскоквадратные ионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$ (рис. 6.53). Характерный цвет этого соединения, не соответствующий наложению окраски исходных веществ, свидетельствует о взаимодействии атомов платины, входящих в состав катиона и аниона, путем частичного перекрывания *d*-орбиталей (Pt—Pt 0,325 нм). Аналогичное соединение палладия имеет

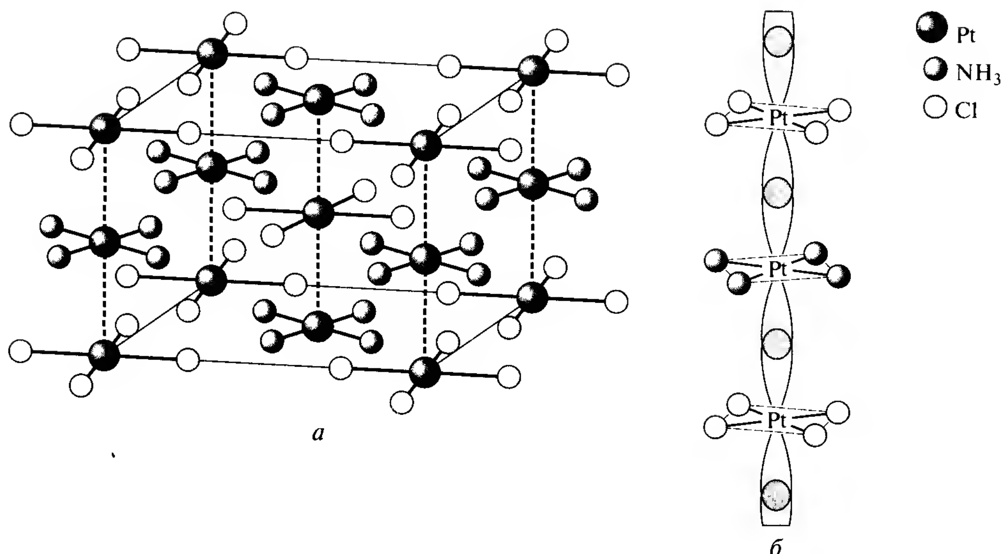


Рис. 6.53. Строение соли Магнуса:

а — кристаллическая решетка (атомы водорода не показаны); *б* — перекрывание d_{z^2}-орбиталей атомов платины

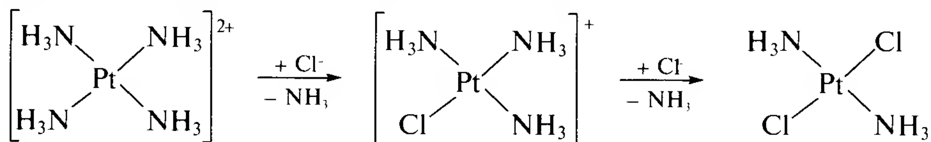
розовый цвет. Известен иодид $[Pt(NH_3)_4][PtI_4]$ с длиной связи Pt—Pt 0,347 нм при температуре 293 K и 0,344 нм при 173 K*.

При нагревании соль Магнуса и хлорид тетраамминплатины(II) разлагаются, образуя светло-желтые кристаллы *транс*-диамминдихлороплатины(II) *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, называемые хлоридом второго основания Рейзе:



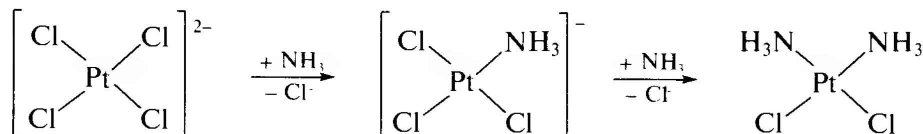
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow{250\,^\circ C} \textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3$$

Другим методом синтеза этого вещества служит реакция между тетраммином и концентрированной соляной кислотой:



Действием на *транс*-диамминдихлороплатину(II) водной суспензией оксида серебра(I) получают второе основание Рейзе *транс*-$[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$.

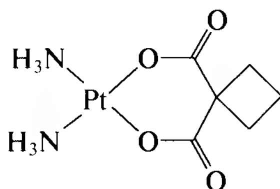
Цис-диамминдихлороплатина(II), называемая солью Пейроне, образуется при замещении атомов хлора в тетрахлороплатинате(II) на молекулы аммиака:



* *Casas J.S., Parajo Y., Romero Y.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2004. — Bd. 630. — S. 980.

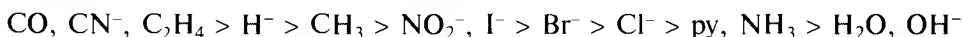
Соль Пейроне входит в состав противоопухолевого препарата цисплатина. Его лечебное действие основано на том, что молекула *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ образует комплекс с азотистым основанием гуанином, входящим в состав ДНК (рис. 6.54), тем самым подавляя репликацию. Так как опухолевые клетки растут намного быстрее обычных, цисплатин замедляет их рост. Установлено, что противоопухолевой активностью обладают лишь электронейтральные комплексы платины с моно- и диаминами, в *транс*-положении к которым находятся анионные лиганды на расстоянии 0,34 нм друг от друга — это соответствует шагу между спиралями ДНК.

В настоящее время на смену цисплатину пришли препараты второго поколения, содержащие комплексы $PtCl_2(OH)_2(i\text{-}C_3H_7NH_2)_2$, Pt(en)(mal), где H_2mal — малоновая кислота, и $Pt(NH_3)_2Q$, где H_2Q — 2-циклобутилмалоновая кислота:



По сравнению с цисплатином они обладают лучшей растворимостью и значительно меньшей токсичностью*.

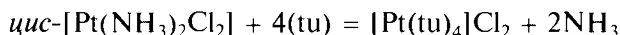
Последовательность замещения лигандов в комплексах платины определяется влиянием лиганда, расположенного в *транс*-положении к уходящей группе. По силе *транс*-влияния лиганды располагаются в ряд, определенный экспериментально для комплексов платины(II):



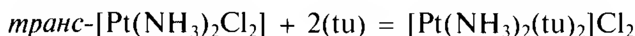
$$CO,\ CN^-,\ C_2H_4 > H^- > CH_3 > NO_2^-,\ I^- > Br^- > Cl^- > py,\ NH_3 > H_2O,\ OH^-$$

При замещении молекул аммиака в катионе тетраамминплатины(II) на хлорид-ионы сначала образуется комплекс $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, в котором присутствуют два типа лигандов. Из них бóльшим *транс*-эффектом обладает атом хлора, поэтому на следующей стадии происходит замещение молекулы аммиака, расположенной в *транс*-положении к атому хлора, что и приводит к образованию *транс*-изомера. Если исходить из $K_2[PtCl_4]$, то в образующемся вначале анионе $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ в силу большего *транс*-влияния хлора будет образовываться *цис*-дихлородиамминплатина(II).

В установление закономерностей *транс*-влияния и объяснение его причин большой вклад внесли русские химики Н.С.Курнаков и И.И.Черняев. Для идентификации изомеров Н.С.Курнаков разработал специальный тест, основанный на том, что в *цис*-диамминдихлороплатине(II) на тиомочевину (tu) легко замещаются все четыре лиганда, а в *транс*-изомере — лишь атомы хлора**:



$$\textit{цис}\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 4(tu) = [Pt(tu)_4]Cl_2 + 2NH_3$$

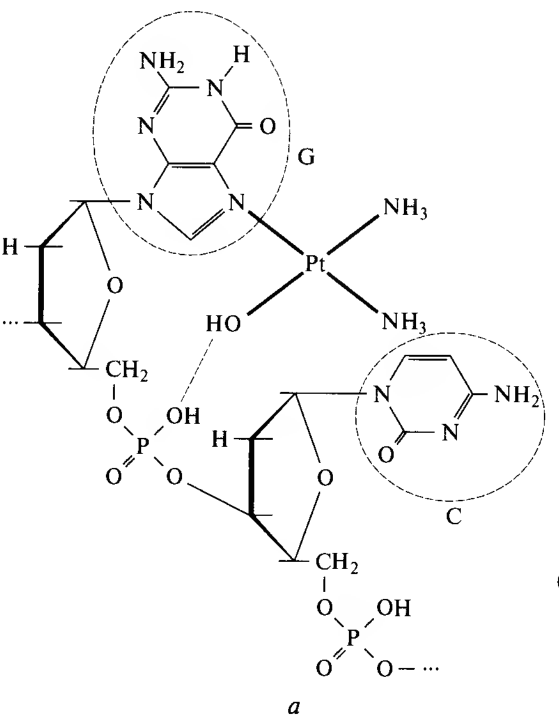


$$\textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2(tu) = [Pt(NH_3)_2(tu)_2]Cl_2$$

---

* *Van der Veer J.L., Reedijk J.* // Chem. Brit. — 1988. — P. 780.

** *Курнаков Н.С.* // Журн. практ. химии. — 1894. — Т. 50. — С. 481.



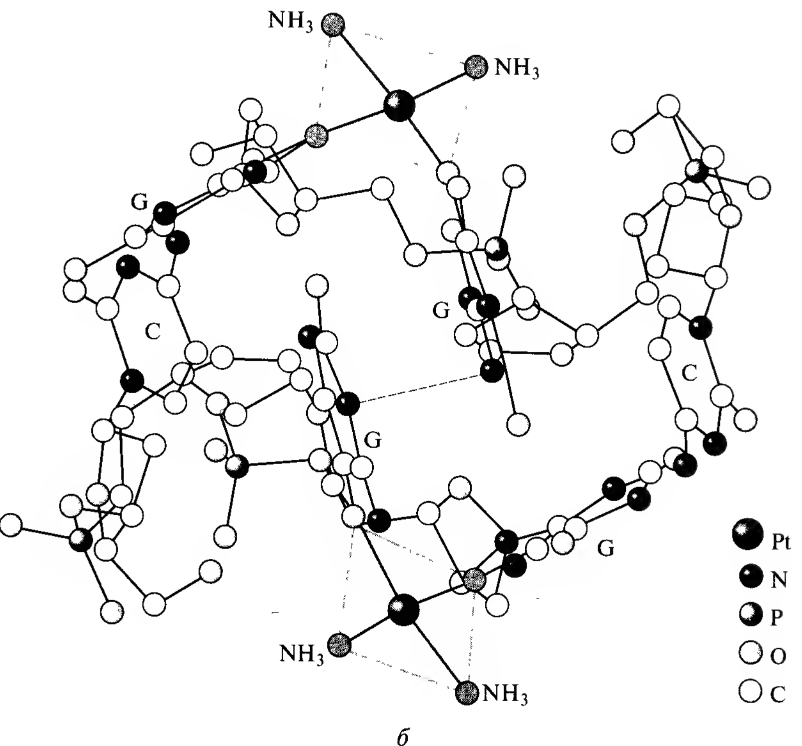


Рис. 6.54. Строение комплекса гуанина с *цис*-диамминдихлороплатиной(II):
а — координация *цис*-[$Pt(NH_3)_2Cl_2$] фрагментом GC (G — гуанин; C — цитозин); *б* — фрагмент двойной спирали ДНК (выделен плоскоквадратный комплекс платины)

Реакции замещения в плоскоквадратных комплексах

Скорость реакций замещения в комплексах платины настолько низкая, что эти реакции можно легко исследовать. Многочисленными экспериментами надежно установлено, что замещение в плоскоквадратных комплексах платины, за исключением нескольких случаев, протекает по ассоциативному механизму. Пренебрегая участием растворителя, ход процесса можно представить в виде схемы (рис. 6.55), где уходящая группа обозначена X; атакующая частица (нуклеофил) — Y; лиганды, находящиеся в исходном комплексе в *цис*-положении к уходящей группе, — C; лиганд в *транс*-положении — T. Реакция начинается с атаки нуклеофила Y, который взаимодействует с атомом металла, увеличивая его координационное число до пяти. В начальный момент такого взаимодействия интермедиат имеет геометрию квадратной пирамиды, однако постепенно она трансформируется в более устойчивую тригонально-бипирамидальную, ей отвечает минимум на потенциальной кривой. Обратите внимание, что в тригонально-пирамидальном интермедиате лиганд T оказывается расположенным в

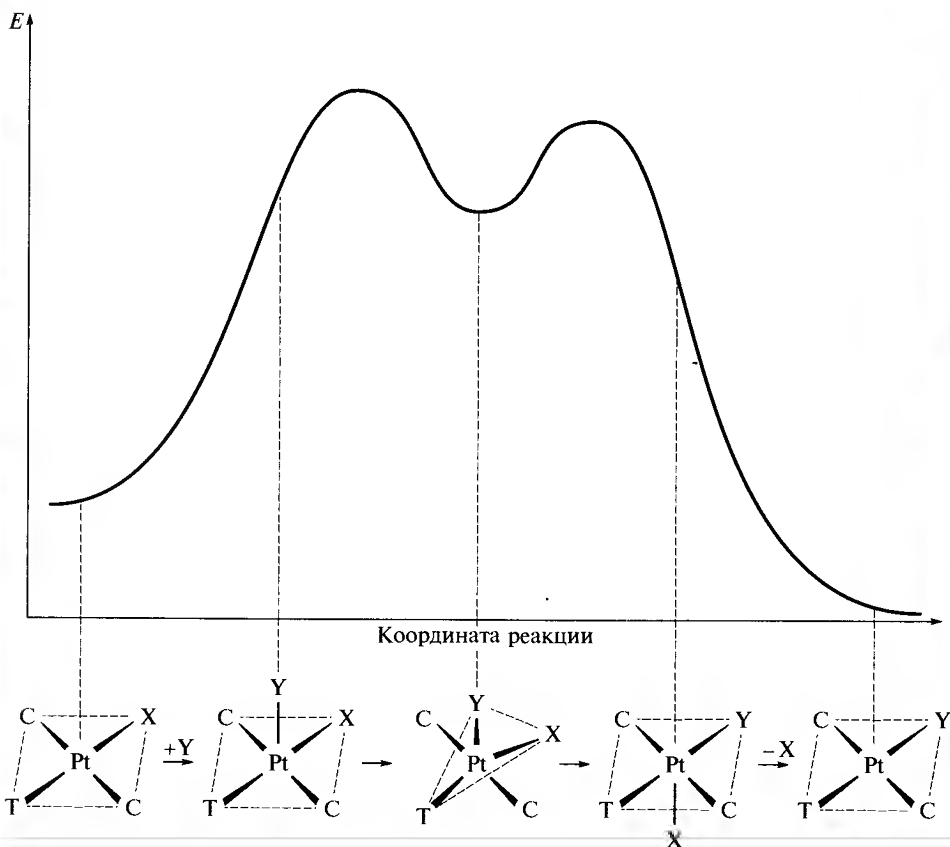


Рис. 6.55. Ход реакции замещения и энергетическая кривая

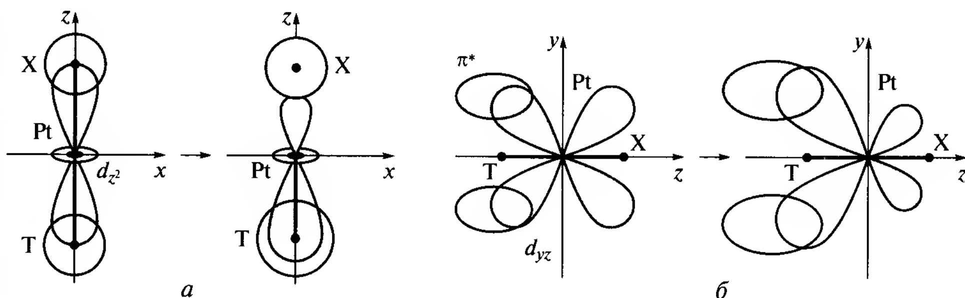


Рис. 6.56. Природа *транс*-эффекта:

а — взаимодействие d_{z^2}-орбитали платины с орбиталью лиганда Т в основном и переходном состояниях; *б* — взаимодействие d_{yz}-орбитали платины и молекулярных орбиталей лиганда Т в переходном состоянии

экваториальной плоскости, где также находится уходящая группа, а лиганды С — в аксиальных вершинах тригональной бипирамиды. Именно благодаря этому на легкость протекания замещения влияет лиганд Т, который в исходном комплексе находится в *транс*-положении к уходящей группе. На следующей стадии превращения интермедиат вновь приобретает квадратно-пирамидальную форму, но в аксиальном положении теперь оказывается уходящая группа X. Ее отщепление приводит к образованию нового плоскоквадратного комплекса. На скорость протекания реакций замещения особенно сильно влияют природа нуклеофильного реагента Y, лиганда Т, уходящей группы X. Реакционную способность реагента оценивают по его *нуклеофильности*, т.е. сродству к данному реакционному центру*; в рассматриваемом случае — к платине(II). Платина, как известно, является мягкой кислотой, поэтому к ней особенно сильно тяготеют «мягкие» нуклеофилы, содержащие атомы иода (I^-), серы (SCN^-), азота (NO_2^-, py, NH_3), фосфора (PR_3). Именно с этими лигандами замещение протекает с наибольшей скоростью.

Влияние лиганда, расположенного в *транс*-положении к уходящей группы, на скорость реакции носит название *транс-эффекта*. Его природа обусловлена суммарным действием двух факторов:

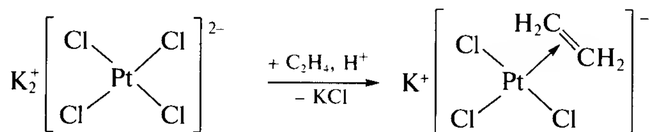
1) сильная конкуренция лигандов Т и X за d_{z^2}-орбиталь платины, которая ослабевает в переходном состоянии; чем сильнее донорные свойства *транс*-лиганда, тем выше конкуренция между лигандами в основном состоянии и тем благоприятнее образование интермедиата, т.е. протекание реакции (термодинамический *транс*-эффект) (рис. 6.56, *а*);

2) стабилизация переходного состояния π-акцепторными лигандами за счет взаимодействия вакантной d_{yz}-орбитали платины и молекулярных орбиталей лиганда Т (кинетический *транс*-эффект) (рис. 6.56, *б*).

Экспериментально установленный ряд *транс*-влияния выражает суммарное действие этих двух эффектов. Чем более сильным *транс*-влиянием обладает лиганд, тем худшей уходящей группой он является.

* Этим нуклеофильность принципиально отличается от основности: *основность* — это сродство к протону. В случае платины частицы с высокой основностью, такие как CH_3O^-, OH^-, являются слабыми нуклеофилами.

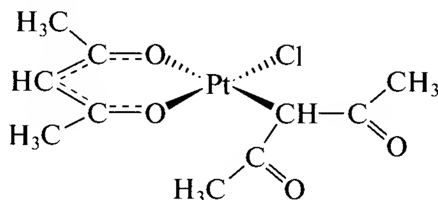
При действии на тетрахлороплатинат(II) насыщенным раствором цианида калия образуются голубые кристаллы цианидного комплекса $K_2[Pt(CN)_4]$, обладающие плеохроизмом, а при пропускании этилена один из атомов хлора замещается на молекулу C_2H_4, образующую с платиной π-связь:



Реакцию проводят в солянокислой среде в атмосфере азота. При охлаждении из раствора выделяются желтые игольчатые кристаллы трихлороэтиленплатината(II) калия, называемого солью Цейзе. При обработке *цис*-диамминдихлороплатины(II) пиримидинами, тимином или урацилом возникает интенсивное синее окрашивание. Образующиеся платиновые си́ни содержат цепи разной длины, в которых атомы платины находятся в различных степенях окисления.

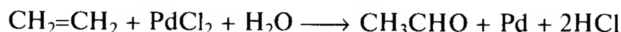
Ацетилацетонаты платины и палладия $M(acac)_2$ получают действием ацетилацетона на хлоридные комплексы в присутствии щелочи. Оба вещества представляют собой типичные для этих элементов плоскоквадратные комплексы с двумя хелатирующими O-донорными дикетонатными группами.

Палладий(II) и платина(II) — мягкие кислоты Пирсона, поэтому при взаимодействии с лигандами, содержащими разные донорные атомы, всегда отдают предпочтение более мягкому донорному центру. Так, с нитрит-ионом образуется нитроизомер $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$, координированный через атом азота; в сульфитном комплексе $[Pd(SO_3)_4]^{6-}$ атом палладия координирован атомами серы, а не кислорода, как в большинстве сульфитных комплексов других металлов; в дикетонатном комплексе $[Pt(acac)_2Cl]^-$ один из ацетилацетонатных лигандов образует σ-связь с платиной через атом углерода:



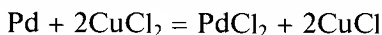
Вакер-процесс

Ацетальдегид и получаемая его окислением уксусная кислота — одни из важнейших продуктов основного органического синтеза. Долгое время промышленный синтез ацетальдегида был основан на реакции Кучерова — гидратации ацетилена в присутствии солей ртути. Разработанный и внедренный в 1960-е гг. компаниями «Waker-Chemie» и «Farbwerke Hoechst» процесс получения ацетальдегида прямым окислением этилена вытеснил за короткое время прежний метод. Вакер-процесс основан на реакции окисления этилена дихлоридом палладия:



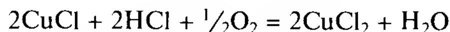
$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

Выделяющийся палладий окисляют введением хлорида меди(II):



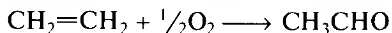
$$Pd + 2CuCl_2 = PdCl_2 + 2CuCl$$

который регенерируют путем окисления кислородом:



$$2CuCl + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 = 2CuCl_2 + H_2O$$

Таким образом, суммарно реакцию можно представить в виде



$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$$

Процесс осуществляют в титановых реакторах путем жидкофазного окисления этилена кислородом воздуха в растворе, содержащем хлориды меди и палладия.

Механизм протекающих при этом реакций (рис. 6.57) являлся предметом тщательного изучения. В растворе, содержащем хлориды меди, палладия и соляную кислоту, всегда присутствует некоторое количество тетрахлоропалладата(II). На первой стадии один из атомов хлора в $[PdCl_4]^{2-}$ замещается на молекулу

$[PdCl_4]^{2-}$ ← $CuCl_2 + HCl$

$+ C_2H_4$; $- Cl^-$ I. Замещение лиганда

$[PdCl_3(CH_2{=}CH_2)]^-$

$+ H_2O$; $- Cl^-$ II. Замещение лиганда

$PdCl_2(H_2O)(CH_2{=}CH_2)$

$+ H_2\ddot{O}$; $- H^+$ III. Гидратация этилена

$[PdCl_2(H_2O)(CH_2{-}CH(OH))]^-$

IV. Внутримолекулярная перегруппировка

$CH_3{-}C(={}^+OH){-}H + Pd^0 + 2Cl^- + H_2O$

$- H^+$

$CH_3{-}CHO$

Рис. 6.57. Механизм Вакер-процесса

этилена, при этом образуется комплекс, аналогичный соли Цейзе. Дальнейший ход процесса предполагает замещение хлора в *транс*-положении к этилену (вторая стадия), так как этилен обладает более сильным *транс*-влиянием, чем хлорид. На третьей стадии процесса координированная молекула этилена подвергается атаке молекулы воды, что приводит к образованию оксиэтильной группы ($-CH_2CH_2OH$), связанной с атомом платины σ-связью. Внутримолекулярная перегруппировка (четвертая стадия) сопровождается восстановлением палладия и образованием протонированной формы ацетальдегида.

Соединения элементов в высоких степенях окисления

Соединения никеля. Высокая устойчивость никеля(II) делает возможным синтез соединений никеля в более высоких степенях окисления лишь под действием сильных окислителей: брома в щелочной среде, гипохлорита, электрического тока. При действии брома на щелочные растворы солей никеля(II) образуется черный осадок оксогидроксида NiOOH:



$$2NiSO_4 + 6NaOH + Br_2 = 2NiOOH\downarrow + 2NaBr + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

При хранении или слабом нагревании он превращается в черные смешанные оксогидроксиды никеля(II, III) $2NiOOH \cdot Ni(OH)_2$ или $NiOOH \cdot NiO$*. Дальнейшее нагревание приводит к образованию оксида Ni_3O_4. Эти вещества разлагаются кислотами:



$$2NiOOH + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$$



$$4NiOOH + 8HNO_3 = 4Ni(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 6H_2O$$

Взаимные превращения гидроксидов никеля(III) и никеля(II) используют в создании щелочных и металлгидридных аккумуляторов.

Окисление оксида никеля(II) пероксидами или кислородом в щелочной среде приводит к образованию никелатов(III) ($NaNiO_2$, Na_5NiO_4) или смешанных фаз, содержащих атомы никеля в разных степенях окисления от +2 до +4 ($K_3Ni_2O_4$, $K_9Ni_2O_7$, $BaNi_4O_8$). Известны также никелаты(IV), например $BaNiO_3$. Растворы кислот восстанавливают их с выделением кислорода.

Окисление растворов солей никеля(II) избытком гипохлорита или персульфатом приводит к черному осадку примерного состава $NiO_2 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1$). Электрохимическим окислением никеля в растворе гидроксида натрия была получена кристаллическая фаза $NaNi^{+3}Ni_2^{+4}O_6(H_2O)_6$**.

Соли никеля в степенях окисления +3 и +4 неизвестны, однако окраску гипотетического катиона $[Ni(H_2O)_6]^{4+}$ можно представить по гетерополисо-

---

* *Greaves C., Malsbury A. M., Thomas M. A.* // J. Solid State Ionics. — 1986. — V. 18. — P. 763; J. Solid State Chem. — 1987. — V. 71. — P. 418.

** *Bartl H., Bode H.* // Electrochim. Acta. — 1971. — V. 16. — P. 615. Сходное соединение состава $Na_{0,3}NiO_2 \cdot 1,3H_2O$ получено при окислении $NaNiO_2$ раствором $Na_2S_2O_8$ при pH 10,5. В его структуре слои из тетрагонально искаженных октаэдров разделены катионами Na^+ и молекулами H_2O; см.: *Park S., Lee Y., Elcombe M., Vogt T.* // Inogr. Chem. — 2006. — V. 45. — P. 3490.

единению $(NH_4)_6(NiMo_9O_{32}) \cdot 6{,}5H_2O$ темно-красного цвета. Оно образуется при окислении ионов никеля(II) персульфатом аммония в присутствии гептамолибдата. Известен периодат NH_4NiIO_6*, а для никеля(III) — оксоацетат, типичный для трехзарядных катионов.

Высокие степени окисления никеля удается стабилизировать в комплексных соединениях. Особое внимание изучению комплексов никеля(III) стали уделять в последние годы после того, как было обнаружено, что никель содержится в некоторых ферментах (уреазе, гидрогеназе, CO-дегидрогеназе, метилкофермент-М-редуктазе), действие которых основано на изменении степени окисления металла от +1 до +3. В комплексах никель(III) имеет электронную конфигурацию d^7, т.е. относится к ян-теллеровским ионам. Поэтому неудивительно, что в октаэдрических комплексах $[NiF_6]^{3-}$ и $[Ni(bipy)_3]^{3+}$ обнаружено тетрагональное искажение. Синтезированы комплексы никеля(III) с макроциклическими лигандами, комплексонами, фосфинами, бипиридилом и фенантролином. Комплексы никеля(IV) получены с полиселенидами, карборанами и диоксимом диацетилпиридина**. Все эти соединения — сильные окислители и легко восстанавливаются до никеля(II).

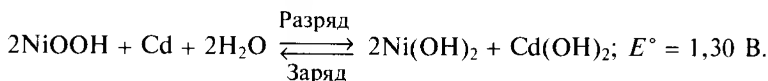
---

* *Currie D.B., Levason W., Oldroud R.D., Weller M.T.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1994. — P. 1483.

** *Mandal S., Gould E.S.* // Inorg. Chem. — 1995. — V. 34. — P. 3993.

Щелочные аккумуляторы

Наибольшее распространение получили никелькадмиевые аккумуляторы, принцип действия которых основан на обратимом процессе:



$$2NiOOH + Cd + 2H_2O \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2;\ E^\circ = 1{,}30\ \text{В}.$$

Никелевый электрод представляет собой пасту гидроксида никеля, смешанную с проводящим материалом и нанесенную на стальную сетку, а кадмиевый электрод — стальную сетку с впрессованным в нее губчатым кадмием (рис. 6.58).

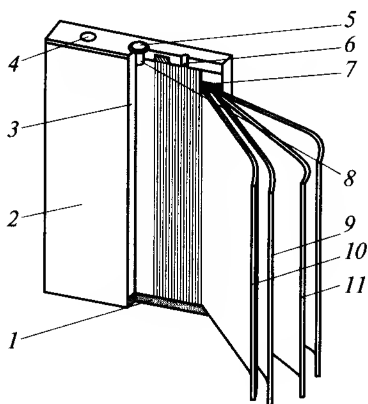
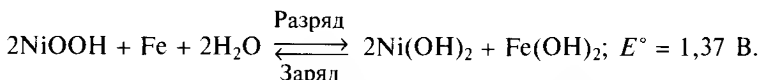


Рис. 6.58. Схема никелькадмиевого аккумулятора:
1 — нижний изолятор; *2* — алюминиевый корпус (положительный вывод); *3* — прокладка; *4* — вентиляционный клапан; *5* — отрицательный вывод; *6* — отверстие для инжекции электролита; *7* — верхний колпачок; *8* — верхний изолятор; *9* — сепаратор; *10* — катод; *11* — анод

Пространство между электродами заполнено желеобразным составом на основе влажной щелочи, который замерзает при температуре –27 °С. Индивидуальные ячейки собирают в батареи, обладающие удельной энергией 20—35 Вт·ч/кг и имеющие большой ресурс — несколько тысяч зарядно-разрядных циклов. Они компактны и просты в обращении, однако в связи с токсичностью соединений кадмия их использование в настоящее время резко ограничено.

Кадмий в никелевом аккумуляторе может быть заменен на железо:



$$2NiOOH + Fe + 2H_2O \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2;\ E^\circ = 1{,}37\ В.$$

Эти аккумуляторы дешевле никелькадмиевых, обладают удельной энергией 20—35 Вт·ч/кг, но отличаются повышенным саморазрядом из-за коррозии железа и пониженной отдачей по току и энергии.

Никельводородные аккумуляторы состоят из твердого никелевого электрода и газообразного водорода. Токообразующая реакция в ячейке:



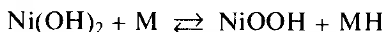
$$NiOOH + {}^1\!/_2H_2 \rightleftarrows Ni(OH)_2$$

При заряде $Ni(OH)_2$ превращается в NiOOH, и на поверхности водородного электрода выделяется H_2. При разряде затрачивается то же количество водорода, и NiOOH восстанавливается с выделением электрической энергии. Электролитом служит 30—35%-й раствор гидроксида калия с добавками гидроксида лития. Рабочее давление водорода в ячейке требует тщательной герметизации контейнера.

Использование платиновой черни в электродах резко удорожает конструкцию ячеек, поэтому они применяются только в специальных целях — там, где требуется длительная стабильная работа, например в космических аппаратах. Рабочая ячейка обеспечивает удельную энергию 55—66 Вт·ч/кг.

Для понижения давления водорода в ячейке газообразный водород заменяют гидридами переходных металлов, например интерметаллидом $LaNi_5$, поглощающим до одного атома водорода на один атом металла. Однако при повторении циклов гидриды постепенно дезактивируются и теряют способность поглощать водород из-за взаимодействия с кислородом и пара́ми воды, находящимися внутри ячейки.

При заряде водород входит в решетку гидрида, а при разряде покидает гидрид для участия в реакции:



$$Ni(OH)_2 + M \rightleftarrows NiOOH + MH$$

Емкость гидридных ячеек на 30—50 % больше, чем никелькадмиевых аккумуляторов. Они выдерживают 200—500 циклов заряда—разряда и используются в автомобильных двигателях.

Соединения платины и палладия. Окисление соединений платины(II) и палладия(II) представляет собой двухэлектронный процесс, приводящий к образованию соответствующих производных в степени окисления металла +4, минуя промежуточную. В целом устойчивость этой степени окисления возрастает вниз по группе: известны единичные комплексы никеля(IV), более обширна химия палладия и особенно платины. Соединения палладия(IV) буду-

чи сильными окислителями легко подвергаются восстановительному элиминированию. Электронная конфигурация d^6 обусловливает образование низкоспиновых октаэдрических комплексов. Палладий(IV) и платина(IV) являются более жесткими кислотами по сравнению с ионами палладия(II) и платины(II), о чем свидетельствует уменьшение устойчивости галогенидных комплексов $[MX_6]^{2-}$ в ряду I—Br—Cl—F.

Окисление нитрата палладия(II) оксидом азота N_2O_4 приводит к образованию нитрата $Pd(NO_3)_4$; другие простые соли палладия(IV) неизвестны*. При взаимодействии тетрахлоропалладата(II) с хлором при комнатной температуре или растворении палладия на холоду в царской водке образуются яркокрасные гексахлоропалладаты, например $K_2[PdCl_6]$. Эта соль — сильный окислитель, уже при кипячении водного раствора она выделяет хлор, превращаясь обратно в $K_2[PdCl_4]$. Твердое вещество выдерживает нагревание до 150 °С. Аналогичные комплексы получены и с другими галогенами. Гексафторопалладаты(IV), как и нитрат, в водных растворах нацело гидролизуются, давая темнокрасный осадок диоксида:



$$K_2[PdF_6] + (n + 2)H_2O = PdO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 2KF + 4HF$$

Растворение гексафторопалладата(IV) в кислотах обычно сопровождается окислительно-восстановительной реакцией; с щелочами он дает гексагидроксопалладаты(IV) $[Pd(OH)_6]^{2-}$.

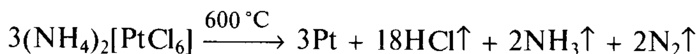
Окислением комплексов палладия(II) хлором, азотной кислотой или персульфатом можно получить и другие соединения палладия(IV):



$$K_2[PdCl_4] + (NH_4)_2S_2O_8 + 6KCN = K_2[Pd(CN)_6] + 2K_2SO_4 + 2NH_4Cl + 2KCl$$

Все они являются сильными окислителями, а при нагревании отщепляют два лиганда, восстанавливаясь до соединений палладия(II).

Соединения платины(IV) более устойчивы, чем соединения палладия(IV) и никеля(IV). Из них наиболее известны гексахлороплатинаты(IV) — соли платинохлористоводородной кислоты, образующейся при растворении платины в царской водке. При выпаривании раствора может быть получена и сама кислота в виде оранжево-желтых призматических кристаллов $(H_3O)_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$. Растворимость гексахлороплатинатов(IV) щелочных металлов понижается с ростом размера катиона: хорошо растворимы в воде лишь литиевая и натриевая соли. Платинохлористоводородная кислота принадлежит к числу сильных, поэтому ее соли практически не гидролизуются. В структуре калийной соли октаэдры $[PtCl_6]^{2-}$ образуют трехслойную плотнейшую упаковку, а катионы K^+ занимают тетраэдрические пустоты (рис. 6.59, *а*)**. Гексахлороплатинат(IV) аммония при нагревании разлагается:



$$3(NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{600\,°C} 3Pt + 18HCl\uparrow + 2NH_3\uparrow + 2N_2\uparrow$$

* Имеется сообщение о том, что при выпаривании раствора, полученного взаимодействием палладия с концентрированной азотной кислотой, выделен гидроксонитрат $[Pd(NO_3)_2(OH)_2]$; см.: *Addison C. C.*, *Ward B. G.* // Chem. Commun. — 1966. — P. 155. В то же время кристаллы, выпадающие при охлаждении раствора, согласно данным рентгеноструктурного анализа представляют собой $Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$; см. рис. 6.51.

** Это структура типа флюорита CaF_2, в которой катионы и анионы поменялись местами, поэтому ее принято называть ***антифлюоритом***.

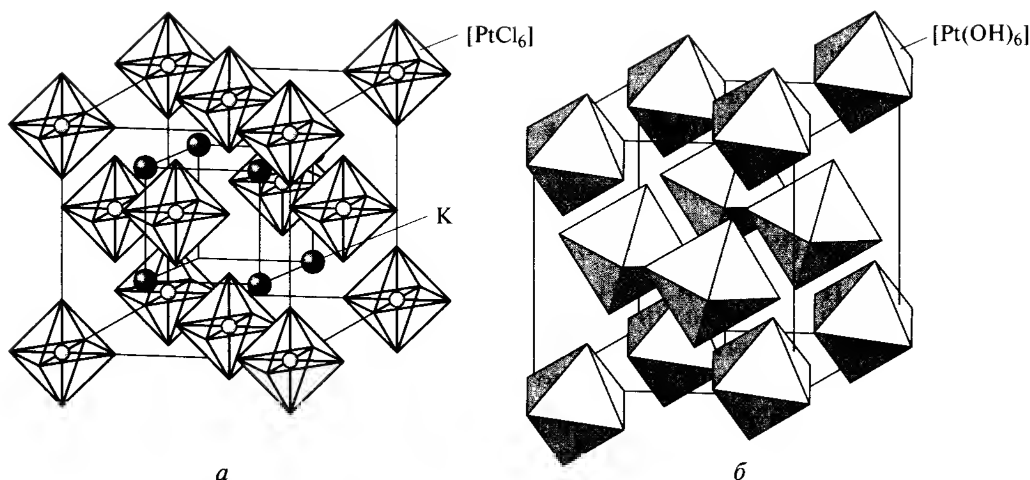


Рис. 6.59. Строение соединений платины(IV):
а — $K_2[PtCl_6]$; *б* — $H_2[Pt(OH)_6]$ (атомы водорода не показаны)

Нагревая асбест, пропитанный раствором этой соли, получают платинированный асбест, используемый в качестве катализатора.

Светло-желтый гидратированный оксид $PtO_2 \cdot 4H_2O$ осаждают, действуя на гексахлороплатинат(IV) натрия избытком щелочи, нагревая раствор до кипения, а затем прибавляя к нему уксусную кислоту. Изучение кристаллической структуры осадка показало, что он состоит из октаэдров $[Pt(OH)_6]$, связанных между собой водородными связями с участием ионов водорода (рис. 6.59, *б*). Таким образом, состав вещества правильно записывать в форме гидроксокомплекса $H_2[Pt(OH)_6]$*. Он является амфотерным основанием, растворяется в избытке щелочи с образованием гексагидроксоплатинатов(IV), например $Na_2[Pt(OH)_6]$. Соляная кислота переводит его в платинохлористоводородную кислоту. При нагревании гидратированный оксид частично обезвоживается, при этом в результате старения усиливается его окраска, а реакционная способность по отношению к кислотам и щелочам снижается.

Сплавлением платинохлористоводородной кислоты с нитратом натрия при 550 °С и последующим выщелачиванием плава водой получают коричневый порошок примерного состава $PtO_2 \cdot H_2O$, представляющий собой не индивидуальное вещество, а смесь. Под названием «катализатор Адамса» его используют для гидрирования олефинов и карбонильных соединений.

Термическое разложение гексагидроксоплатинатов(IV) приводит к образованию оксоплатинатов(IV), например Na_2PtO_3, $CaPtO_3$. Они могут быть получены также спеканием PtO_2 с оксидами металлов.

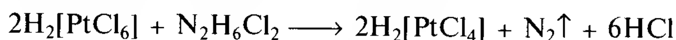
Из простых солей платины(IV) известен лишь фторосульфонат $Pt(SO_3F)_4$ — темно-коричневый порошок, образующийся при растворении платины в смеси фторосульфоновой кислоты HSO_3F и фторангидрида пероксодисерной кислоты $FO_2S—O—O—SO_2F$**. Нитрат платины(IV) в литературе не описан, однако имеются сообщения, что из

* *Bandel G., Platte C., Troemel M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1981. — Bd. 472. — S. 95.

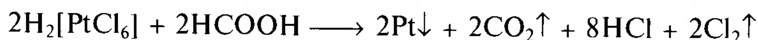
** *Lee K.C., Aubke F.A.* // Canad. J. Chem. — 1979. — V. 57. — P. 2058.

растворов $H_2[Pt(OH)_6]$ в концентрированной азотной кислоте при добавлении ионов калия кристаллизуется $K_2[Pt(NO_3)_4(OH)_2]$.

В отличие от хлоридных комплексов палладия(IV) гексахлороплатинаты(IV) более устойчивы при нагревании и в кислой среде проявляют окислительные свойства только под действием сильных восстановителей, например гидразина, хлорида олова(II) или муравьиной кислоты:



$$2H_2[PtCl_6] + N_2H_6Cl_2 \longrightarrow 2H_2[PtCl_4] + N_2\uparrow + 6HCl$$



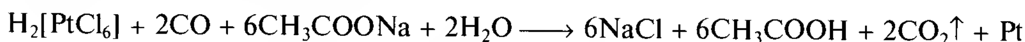
$$2H_2[PtCl_6] + 2HCOOH \longrightarrow 2Pt\downarrow + 2CO_2\uparrow + 8HCl + 2Cl_2\uparrow$$

В щелочной среде многие восстановители (цинк, формальдегид, глицерин, соли железа(II), гидразин) особенно в горячих растворах способны восстанавливать гексахлороплатинаты до металла, который выделяется в виде мельчайшего черного порошка (черни):



$$Na_2[PtCl_6] + HCOH + 4NaOH \longrightarrow 6NaCl + CO_2\uparrow + Pt\downarrow + 3H_2O$$

При пропускании угарного газа через раствор платинохлористоводородной кислоты, содержащий избыток ацетата натрия, образуется коллоидный раствор платины красного цвета:



$$H_2[PtCl_6] + 2CO + 6CH_3COONa + 2H_2O \longrightarrow 6NaCl + 6CH_3COOH + 2CO_2\uparrow + Pt$$

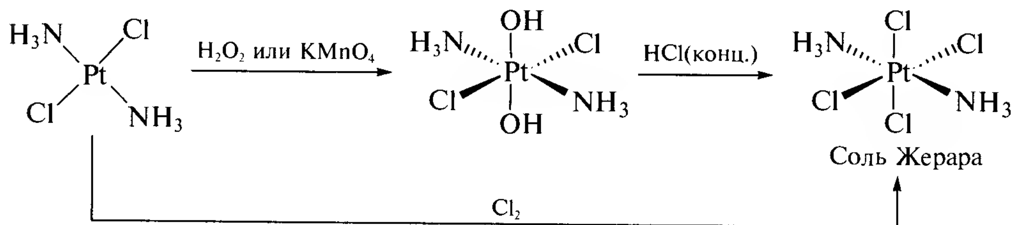
В присутствии каталитических количеств хлоридных комплексов платины(II) гексахлороплатинаты(IV) способны хлорировать некоторые органические соединения:

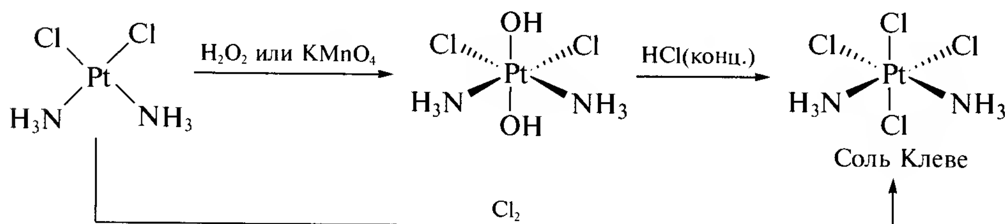


$$H_2[PtCl_6] + CH_3COOH \longrightarrow H_2[PtCl_4] + ClCH_2COOH + HCl$$

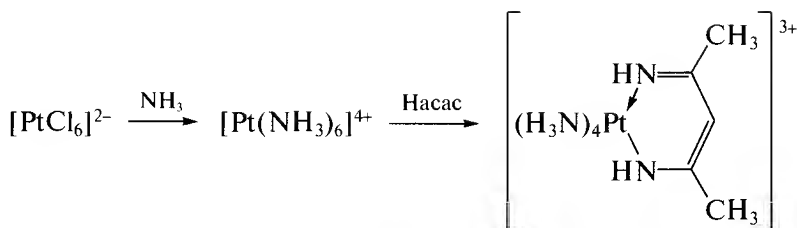
Эта реакция служит примером автокаталитического процесса.

Общими методами синтеза комплексных соединений платины(IV) являются реакции окисления комплексов платины(II):





или реакции замещения



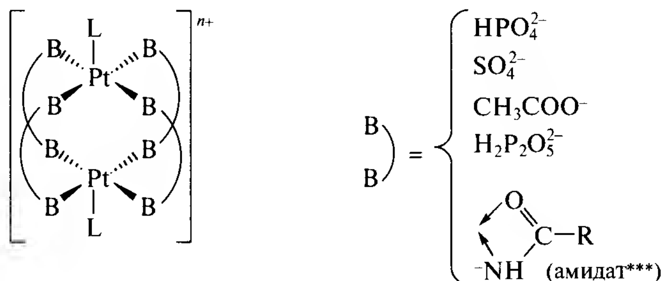
Координированные молекулы аммиака активируются атомом платины, благодаря чему приобретают способность взаимодействовать с ацетилацетоном, образуя диимин*.

Подобно никелю(IV) палладий(IV) и платина(IV) могут быть стабилизированы в иодатных, периодатных и теллуратных комплексных соединениях, например $K_2[Pt(IO_3)_6]$, $K_3H_3[Pt(IO_6)_2]$, $Na_5H_3[Pd(TeO_6)_2]$. Синтез дикетонатов платины(IV) и палладия(IV) не удается провести действием лиганда на гексахлороплатинат(IV) или гексахлоропалладат(IV) из-за окисления дикетона, поэтому *бис*-комплексы получают окислительным присоединением, например:



$Pt(acac)_2 + I_2 =$ *транс*-$[Pt(acac)_2I_2]$

Большинство комплексов платины и палладия в формальной степени окисления +3 на самом деле содержат атомы металлов в двух степенях окисления: +2 и +4. Примером служит соединение $Pt(NH_3)_2Cl_3$, в структуре которого чередуются слои из октаэдров $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и квадратов $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Атомы хлора, находящиеся в *транс*-положении в вершинах октаэдров, связывают их в линейную цепь. Благодаря частичному перекрыванию протяженных d_{z^2}-орбиталей атомов платины вещество проводит электрический ток, но только в направлении распространения цепей (рис. 6.60). Еще большей проводимостью обладают комплексы, полученные окислением части атомов платины в $[Pt(CN)_4]^{2-}$, например $K_2[Pt(CN)_4Br_{0,3}]$**. Большинство истинных комплексов платины(III) представляют собой димеры с одинарной связью металл—металл и четырьмя мостиковыми лигандами:



* *Evans I. P., Everett G. W., Sargeson A. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — V. 98. — P. 804.

** *Clark R. J. H.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1983. — P. 141; *Clark R. J. H.* // Chem. Soc. Rev. — 1990. — V. 19. — P. 107.

*** Амидатные комплексы Pt(II,III) благодаря внутримолекулярному электронному переносу между атомами Pt^{+2} и Pt^{+3} окрашены — это «платиновые сини». Примером может служить ион $[Pt_4(NH_3)_8(R—CONH)_4]^{5+}$. До сих пор неизвестно строение простейшей «сини» условного состава «$Pt(CH_3CONH)_2 \cdot H_2O$»; см.: *Lippert B.* // Coord. Chem. Rev. — 1999. — V. 182. — P. 263; *Matsumoto K., Ochiai M.* // Coord. Chem. Rev. — 2002. — V. 231. — P. 229.

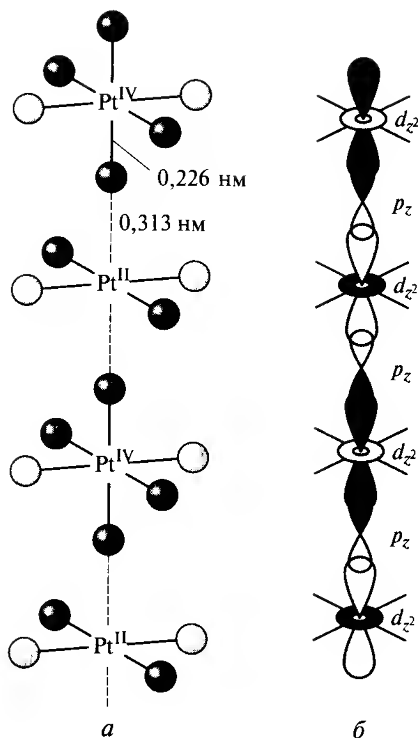


Рис. 6.60. Цепи из октаэдров $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и квадратов $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ в комплексе $Pt(NH_3)_2Cl_3$ (*а*); возникновение электрической проводимости при перекрывании орбиталей d_{z^2} и p_z (*б*)

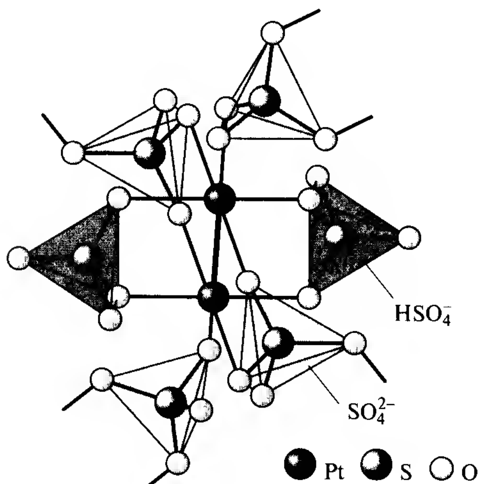
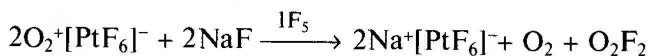


Рис. 6.61 Строение комплекса $Pt_2(HSO_4)_2(SO_4)_2$

например $[Pt_2(\eta_2\text{-}OOCCH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, образующийся при окислении $K_2[Pt(NO_2)_4]$ хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте* и $K_2[Pt_2(\eta_2\text{-}SO_4)_4(H_2O)_2]$, полученный взаимодействием $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$ с серной кислотой в присутствии ионов калия. Темно-красные кристаллы $Pt_2(HSO_4)_2(SO_4)_2$, полученные взаимодействием платины с концентрированной серной кислотой в запаянной ампуле при температуре 350 °С в течение 3 сут, также состоят из катионов Pt_2^{6+} (Pt—Pt 0,247 нм), координированных η_2-мостиковыми сульфатными и гидросульфатными группами (рис. 6.61)**.

Из соединений платины и палладия в степенях окисления выше +4 надежно охарактеризованы лишь гексафтороплатинаты(V) и гексафторопалладаты(V), известные как в виде солей щелочных металлов ($Na^+[MF_6]^-$; M = Pd, Pt), так и в виде производных оксигенила $O_2^+[MF_6]^-$. Желто-оранжевые кристаллы $O_2^+[PtF_6]^-$ образуются при окислении платины смесью фтора и кислорода. Они летучи, разлагаются водой на гексафтороплатинат(IV), небольшое количество гидратированного диоксида платины и кислород с примесью озона. Замещение катиона оксигенила на щелочной металл проводят в растворе пентафторида иода, добавляя соответствующий фторид:



$$2O_2^+[PtF_6]^- + 2NaF \xrightarrow{IF_5} 2Na^+[PtF_6]^- + O_2 + O_2F_2$$

При сильном нагревании соль оксигенила разлагается на простые вещества.

---

* *Appleton T. G.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — V. 114. — P. 7305.

** *Pley M., Wickleder M. S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2004. — Bd. 630. — S. 1036.

Описано образование серо-зеленого вещества $K_2Pt_3O_{10}$ при электрохимическом окислении гидратированного диоксида платины в щелочной среде. При обработке этой соли уксусной кислотой получен оранжево-красный порошок примерного состава PtO_3. Его строение и точный состав неизвестны, однако, основываясь на его способности выделять хлор из соляной кислоты, можно предположить наличие в нем платины в высокой степени окисления.

6.9. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 8—10-Й ГРУПП

Металлы первого переходного ряда рассматриваемых групп образуют галогениды лишь в низких степенях окисления, причем их число уменьшается при движении по периоду по мере стабилизации степени окисления +2. Закономерности, связанные с изменением степени окисления и природы атома галогена, удается проследить лишь на примере железа, для которого получен полный набор как дигалогенидов, так и тригалогенидов. Степень ионности связи металл—галоген возрастает с уменьшением порядкового номера галогена и понижением степени окисления. Таким образом, она максимальна в дифторидах MF_2 со структурой рутила, имеющих высокие температуры плавления. Этим же объясняется большая склонность тригалогенидов к гидролизу.

Галогениды семейства железа. Среди галогенидов железа, кобальта и никеля надежно охарактеризованы лишь соединения в степенях окисления +2 и +3 (табл. 6.12).

Восстановительная активность дигалогенидов существенно ослабевает в рядах Fe—Co—Ni и I—Br—Cl—F, поэтому лишь соединения железа(II), за исключением иодида, не могут быть получены прямым синтезом. Так, при взаимодействии с фтором железо превращается в трифторид FeF_3, с хлором дает трихлорид $FeCl_3$, с бромом — трибромид $FeBr_3$, который лишь при нагревании до 200 °С в инертной атмосфере отщепляет бром, превращаясь в $FeBr_2$, и только с иодом — дииодид FeI_2. В то же время аналогичные реакции для кобальта, за исключением фторирования, приводят к дигалогенидам, а никель дает дигалогенид даже с фтором.

Таблица 6.12

Галогениды железа, кобальта, никеля*[1]

Соединение	Окраска	Температура, °С		Кристаллическая структура	Метод синтеза
		плавления	кипения		
FeF_2	Белая	1 100	—	Типа рутила	$Fe + 2HX \xrightarrow{t} FeX_2 + H_2$
$FeCl_2$	Бледно-желтая	674	1 012	Типа $CdCl_2$	$2FeX_3 + Fe \xrightarrow{t} 3FeX_2$
$FeBr_2$	Желто-зеленая	688	968	Типа CdI_2	X = F, Cl, Br
FeI_2	Красно-коричневая	594	935	То же	$Fe + I_2 \xrightarrow{t} FeI_2$

Соединение	Окраска	Температура, °C		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
FeF_3	Бледно-зеленая	1 027	1 327	Октаэдры, связанные вершинами	$Fe(OH)_3 + 3HF + H_2O \longrightarrow FeF_3 \cdot 4H_2O$ $FeF_3 \cdot 4H_2O \longrightarrow FeF_3 + 4H_2O$
$FeCl_3$	Коричневая	307	315	Слоистая	$2Fe + 3X_2 \longrightarrow 2FeX_3$
$FeBr_3$	Темно-красная	140[*2]	—	»	X = Cl, Br
FeI_3[*3]	Черная	—	—	Нет свед.	$(CO)_4FeI_2 + {}^1/_2 I_2 \xrightarrow{h\nu;\ \text{гексан}} FeI_3 + 4CO$
CoF_2	Розовая	1 200	1 400	Типа рутила	$CoCl_2 + 2HF \xrightarrow{t} CoF_2 + 2HCl$
$CoCl_2$	Синяя	740	1 050	Типа $CdCl_2$	$Co + X_2 \xrightarrow{t} CoX_2$
$CoBr_2$	Зеленая	678	927	Типа CdI_2	X = Cl, Br
CoI_2	Черная	—	570[*4]	»	$Co + 2HI \xrightarrow{t} CoI_2 + H_2$
CoF_3	Коричневая	>400[*2]	—	Октаэдры, связанные вершинами	$2CoCl_2 + 3F_2 \xrightarrow{250\,°C} 2CoF_3 + 2Cl_2$
NiF_2	Желто-зеленая	1 450	—	Типа рутила	$NiCl_2 + F_2 \xrightarrow{350\,°C} NiF_2 + Cl_2$
$NiCl_2$	Золотистая	970[*5]	—	Типа $CdCl_2$	$Ni + X_2 \xrightarrow{t} NiX_2$ $Ni + 2HX \xrightarrow{t} NiX_2 + H_2$
$NiBr_2$	Коричневая	919[*5]	—	Типа CdI_2	X = Cl, Br, I
NiI_2	Черная	797	—	»	$Ni(OH)_2 + 2HI \longrightarrow NiI_2 + 2H_2O$

[*1] Включены все галогениды, известные в кристаллическом виде. Высший фторид кобальта CoF_4 был недавно зафиксирован масс-спектрально в газовой фазе при окислении трифторида CoF_3 тетрафторидом тербия TbF_4 при температуре 350—400 °C. Ранее сообщалось об образовании неустойчивых темно-зеленых кристаллов $CoCl_3$ при действии HCl на CoOOH при температуре −5 °C. Черный NiF_3 получен из $K_2[NiF_4]$ и AsF_5 в HF. Другие тригалогениды существуют только в форме аддуктов $NiX_3(PR_3)_3$, X = Cl, Br, I.

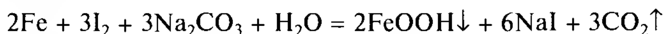
[*2] Разлагается.

[*3] Под действием ультрафиолетового излучения разлагается.

[*4] Разлагается; в вакууме плавится при температуре 515 °C.

[*5] Возгоняется; в запаянной ампуле $NiCl_2$ плавится при 1001 °C, $NiBr_2$ — при 963 °C.

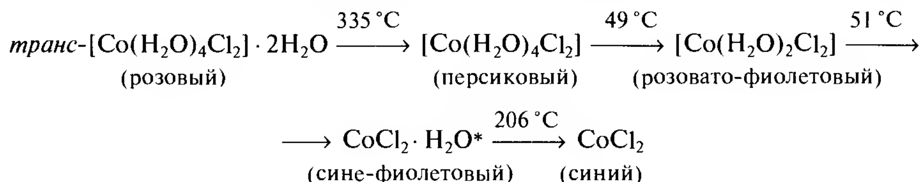
При взаимодействии железа с иодом в горячем водном растворе получается темный раствор, который при добавлении карбоната щелочного металла разлагается с образованием иодида:



$$2Fe + 3I_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2FeOOH\downarrow + 6NaI + 3CO_2\uparrow$$

Считается, что при этом образуется смешанный иодид Fe_3I_8, который гидролизуется под действием карбонат-ионов. Кристаллическая фаза такого состава до сих пор надежно не охарактеризована. Этим методом в лаборатории получают иодиды щелочных металлов.

Из водных растворов галогениды кристаллизуются в виде гидратов, которые в случае дигалогенидов могут быть обезвожены нагреванием. В случае хлорида кобальта последовательное отщепление молекул воды сопровождается изменением окраски:



$$\textit{транс-}[Co(H_2O)_4Cl_2]\cdot 2H_2O \xrightarrow{335\,^\circ C} [Co(H_2O)_4Cl_2] \xrightarrow{49\,^\circ C} [Co(H_2O)_2Cl_2] \xrightarrow{51\,^\circ C}$$

(розовый) (персиковый) (розовато-фиолетовый)

$$\longrightarrow CoCl_2\cdot H_2O^* \xrightarrow{206\,^\circ C} CoCl_2$$

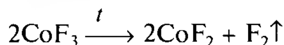
(сине-фиолетовый) (синий)

При хранении безводного хлорида кобальта на воздухе окраска меняется в обратном направлении. Среди всех галогенидов малорастворимы лишь фториды, особенно фторид железа(II), благодаря прочной кристаллической решетке со структурой типа рутила.

Безводные хлориды, бромиды и иодиды хорошо растворимы в органических растворителях: спирте или ацетоне**. При охлаждении таких растворов часто выделяются сольваты, например $CoCl_2(C_2H_5OH)_2$, разлагающиеся при слабом нагревании в вакууме. Один из методов синтеза безводных дихлоридов заключается во взаимодействии металла со спиртовым раствором хлороводорода, выделении образующегося сольвата и его разложении.

Известны также оснóвные соли, например розовый $Co_2(OH)_3Cl$, имеющий слоистое строение.

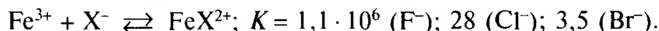
Фторид кобальта(III) является сильным окислителем и удобным источником фтора, который отщепляется при нагревании до 400 °С:



$$2CoF_3 \xrightarrow{t} 2CoF_2 + F_2\uparrow$$

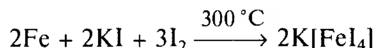
Это вещество используют в качестве фторирующего агента, например при получении фторпроизводных фуллеренов.

Устойчивость галогенидных комплексов железа(III) возрастает с уменьшением порядкового номера галогена:



$$Fe^{3+} + X^- \rightleftarrows FeX^{2+};\ K = 1{,}1\cdot 10^6\ (F^-);\ 28\ (Cl^-);\ 3{,}5\ (Br^-).$$

Иодидные комплексы могут быть получены лишь в неводных средах или твердофазно***:



$$2Fe + 2KI + 3I_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} 2K[FeI_4]$$

---

* Структура неизвестна.

** При температуре 20°С в 100 г воды растворяется 52,9 г $CoCl_2$, в 100 г этанола — 54,4 г $CoCl_2$, в 100 г ацетона — 9,0 г $CoCl_2$.

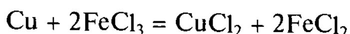
*** *Godfrey S. M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1994. — P. 3249.

Хлорное железо

При нагревании железа в токе хлора протекает экзотермическая реакция, в результате которой образующийся хлорид $FeCl_3$ (хлорное железо) возгоняется и оседает в холодной части трубки в виде блестящих темно-коричневых кристаллов. Во влажном воздухе они жадно притягивают воду, а в воде растворяются с сильным разогреванием. Водные растворы хлорного железа сильно гидролизованы, в них присутствуют полиядерные комплексы, содержащие атомы хлора, оксо- и гидроксогруппы. При упаривании раствора выделяется желто-коричневый гексагидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, представляющий собой хлороаквакомплекс $[Fe(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Интересно, что гидрат состава $FeCl_3 \cdot 2{,}5H_2O$ представляет собой комплексную соль $[Fe(H_2O)_4Cl_2][FeCl_4] \cdot H_2O$*.

Безводный хлорид железа(III) имеет слоистую структуру, состоящую из октаэдров $[FeCl_6]$, соединенных общими ребрами (рис. 6.62), — аналогично построены безводные хлориды хрома(III) и алюминия (см. т. 2, с. 87). В органических растворителях, например в хлороформе, и в пара́х при температуре до 450 °С хлорид железа(III) существует в форме димера с двумя мостиковыми атомами хлора, а при более высокой температуре и повышенном давлении хлора — в виде треугольных молекул $FeCl_3$. При сильном нагревании вещество разлагается на дихлорид и хлор, поэтому его сублимацию осуществляют в токе хлора. Частичное отщепление атомов хлора происходит и при облучении растворов трихлорида железа в хлороформе ближним ультрафиолетом, об этом свидетельствует образование молекул C_2Cl_6, HCl, CH_2Cl_2**.

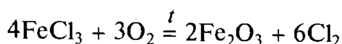
Окислительные свойства хлорное железо проявляет в реакциях с металлами, даже такими малоактивными как медь:



$$Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2$$

а также с сероводородом, иодидами, хлоридом олова(II) и другими типичными восстановителями. В токе водорода безводная соль при температуре 300 °С восстанавливается до дихлорида, а при более высокой температуре — до металла.

Нагревание безводного галогенида в токе воздуха приводит к образованию оксида:



$$4FeCl_3 + 3O_2 \overset{t}{=} 2Fe_2O_3 + 6Cl_2$$

Гексагидрат хлорида железа(III) при температуре 37 °С плавится в собственной кристаллизационной воде, а выше 280 °С гидролизуется до оксида через стадию образования осно́вных солей. Нагреванием смеси гексагидрата и безводного трихлорида до 250 °С получают оксохлорид FeOCl, который при более высокой температуре распадается на оксид и хлорид железа(III).

В присутствии избытка хлорид-ионов в растворах хлорида железа(III) образуются хлоридные комплексы, с малыми катионами осаждаются тетрахлорферраты(III) ($[NO][FeCl_4]$), с крупными — гексахлорферраты(III), например $[Co(NH_3)_6][FeCl_6]$. Из растворов хлорного железа в соляной кислоте выделены кристаллы комплексных кислот $(H_9O_4)[FeCl_4]$, $(H_3O)_2[FeCl_5(H_2O)]$.

---

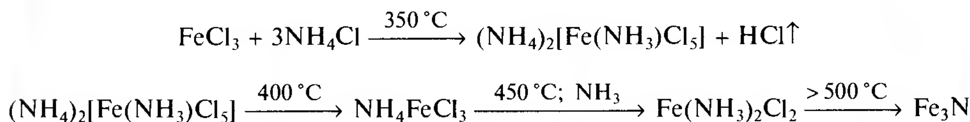
* *Szymanski J. T.* // Acta Cryst. B. — 1979. — V. 35. — P. 1958.

** *Hoggard P. E., Gruber M., Vogler A.* // Inorg. Chim. Acta. — 2003. — V. 346. — P. 137.

Рис. 6.62. Хлорид железа(III):

а — проекция элементарной ячейки $FeCl_3$; *б* — кристаллическая структура $FeCl_3$ в виде полиэдров; *в* — фазовая диаграмма системы $FeCl_3—H_2O$

Нагреванием смеси безводного хлорида железа(III) с хлоридом аммония до 350 °С получают хлороаммиакат, который при повышении температуры претерпевает серию превращений, в конечном счете превращаясь в нитрид*:



$$FeCl_3 + 3NH_4Cl \xrightarrow{350\,°C} (NH_4)_2[Fe(NH_3)Cl_5] + HCl\uparrow$$

$$(NH_4)_2[Fe(NH_3)Cl_5] \xrightarrow{400\,°C} NH_4FeCl_3 \xrightarrow{450\,°C;\ NH_3} Fe(NH_3)_2Cl_2 \xrightarrow{>500\,°C} Fe_3N$$

Гидрат хлорида железа(III) используют в технике для травления медных плат, в качестве протравы при окраске тканей, коагулянта при очистке питьевой воды, хлорирующего агента. Безводная соль служит катализатором в органическом синтезе.

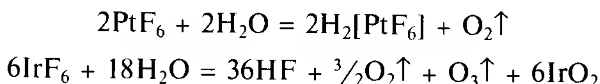
---

* *Bremm S., Meyer G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2003. — Bd. 629. — S. 1875.

Галогениды платиновых металлов. Эти галогениды более многочисленны по сравнению с галогенидами 3*d*-металлов 8—10-й групп (табл. 6.13, 6.14). С увеличением степени окисления металла возрастает ковалентный характер связи, что приводит к усилению гидролиза и окислительной способности.

Из гептафторидов достоверно известен лишь OsF_7, образующийся при взаимодействии простых веществ при давлении 400 атм и температуре 600 °С. При атмосферном давлении бледно-желтые летучие кристаллы OsF_7 устойчивы лишь ниже 100 °С; при более сильном нагревании отщепляют фтор и превращаются в гексафторид.

Среди остальных галогенидов наибольшей реакционной способностью обладают гексафториды, образующиеся при фторировании платиновых металлов при повышенной температуре и давлении 50—60 атм. Гексафториды представляют собой летучие вещества молекулярного строения, энергично реагирующие с водой:



$$2PtF_6 + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + O_2\uparrow$$

$$6IrF_6 + 18H_2O = 36HF + {}^3\!/_2O_2\uparrow + O_3\uparrow + 6IrO_2$$

Таблица 6.13

Галогениды платиновых металлов

Степень окисления	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
+1	—	OsI*[1]	—	—	—	—
+2	$RuCl_2$ $RuBr_2$ RuI_2	OsI_2	$RhCl_2$*[2]	$IrCl_2$*[2] $IrBr_2$*[2] IrI_2*[2]	PdF_2 $PdCl_2$ $PdBr_2$ PdI_2	$PtCl_2$ $PtBr_2$ PtI_2
+3	RuF_3 $RuCl_3$ $RuBr_3$ RuI_3	$OsCl_3$ $OsBr_3$ OsI_3	RhF_3 $RhCl_3$ $RhBr_3$ RhI_3	IrF_3 $IrCl_3$ $IrBr_3$ IrI_3	PdF_3*[3]	$PtCl_3$*[3] $PtBr_3$*[3] PtI_3*[3]
+4	RuF_4 $RuCl_4$	OsF_4 $OsCl_4$ $OsBr_4$	RhF_4	IrF_4 $IrCl_4$*[2] $IrBr_4$*[2] IrI_4*[2]	PdF_4	PtF_4 $PtCl_4$ $PtBr_4$ PtI_4
+5	Ru_4F_{20}	Os_4F_{20} Os_2Cl_{10}	Rh_4F_{20}	Ir_4F_{20}	—	PtF_5
+6	RuF_6	OsF_6	RhF_6	IrF_6	PdF_6*[4]	PtF_6
+7	—	OsF_7	—	—	—	—

*[1] Получен взаимодействием OsO_4 с концентрированным раствором HI в C_2H_5OH в атмосфере CO_2. Серый порошок с металлическим блеском.

*[2] Существование галогенида не доказано.

*[3] Содержит атомы металла в степенях окисления +2 и +4.

*[4] *Тимаков А.А., Прусаков В.Н., Дробышевский Ю.В.* // Журн. неорган. химии. — 1982. — Т. 27. — С. 3007.

Таблица 6.14

Свойства и методы синтеза некоторых галогенидов платиновых металлов

Соединение	Окраска	Температура, °C		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
OsF_6	Желтая	32	46	Молекулярная	$Os + 3F_2 \xrightarrow{300\,°C} OsF_6$
PtF_6	Темно-красная	61	69	»	$Pt + 3F_2$ (избыток) $\xrightarrow{200\,°C;\ p} PtF_6$
Os_4F_{20}	Голубая	70	226	»	$OsF_6 + I_2 \xrightarrow{IF_5} OsF_5 + IF$*[1]
Ir_4F_{20}	Желтая	104	—	»	$2Ir + 5F_2 \xrightarrow{380\,°C} 2IrF_5$
PtF_4	Коричневая	600*[2]	—	Каркас*[3]	$Pt + 2BrF_3 \xrightarrow{180\,°C} PtF_4 + 2BrF$
$PtCl_4$	Красно-коричневая	370*[4]	—	Цепи октаэдров, связанных ребрами	$Pt + 2Cl_2 \xrightarrow{300\,°C} PtCl_4$ $H_2[PtCl_6] \xrightarrow{300\,°C} PtCl_4 + 2HCl$ $Pt + 2SO_2Cl_2 \longrightarrow PtCl_4 + 2SO_2$
$OsCl_4$	Черная*[5]	470*[2]	—	То же	$Os + 2Cl_2$ (избыток) $\xrightarrow{>650\,°C} OsCl_4$ $Os + 2SO_2Cl_2 \xrightarrow{460\,°C} OsCl_4 + 2SO_2$
$RuCl_3$	Черная (α) Коричневая (β)	730*[2]	—	Типа $CrCl_3$ (α) Типа ZrI_3 (β)	$Ru_3(CO)_{12} + {}^9\!/_2Cl_2 \xrightarrow{360\,°C} 3(\beta\text{-}RuCl_3) + 12CO$ $\beta\text{-}RuCl_3 \xrightarrow[Cl_2]{450\,°C} \alpha\text{-}RuCl_3$
$RhCl_3$	Красная	> 450*[2]	—	Типа $AlCl_3$	$2Rh + 3Cl_2 \xrightarrow{300\,°C} 2RhCl_3$

Окончание табл. 6.14

Соединение	Окраска	Температура, °С		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
$IrCl_3$	Красная	765*2	—	Цепи октаэдров, связанных ребрами	$2Ir + 3Cl_2 \xrightarrow{>450\,°C} 2IrCl_3$
α-$PdCl_2$	»	600*6	—	Цепи с мостиковыми атомами хлора	$Pd + Cl_2 \xrightarrow{>550\,°C} \alpha\text{-}PdCl_2$
β-$PdCl_2$	Темно-красная	Нет свед.	—	Кластеры Pd_6Cl_{12}	$Pd + Cl_2 \xrightarrow{<550\,°C} \beta\text{-}PdCl_2$ $PdCl_2(C_6H_5CN)_2 \xrightarrow{CHCl_3,\ \text{бензол}} \beta\text{-}PdCl_2 + 2C_6H_5CN$*7
α-$PtCl_2$	Оливковая	580*2	—	Квадраты $[PtCl_4]$, связанные сторонами и вершинами	$Pt + Cl_2 \xrightarrow{550\,°C} \alpha\text{-}PtCl_2$ $\beta\text{-}PtCl_2 \xrightarrow{500\,°C,\ 30\ ч} \alpha\text{-}PtCl_2$
β-$PtCl_2$	Темно-красная	580*2	—	Кластеры Pt_6Cl_{12}	$PtCl_4 \xrightarrow{>350\,°C} \beta\text{-}PtCl_2 + Cl_2$

*1 *Page E.M., Rice D.A., Almond M.F. et al.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 4311.

*2 Разлагается.

*3 См. рис. 6.63, *в*.

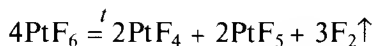
*4 При температуре 380 °С разлагается.

*5 Известна низкотемпературная красная модификация, получаемая из OsO_4 и $SOCl_2$, которая разлагается при температуре 320 °С.

*6 В вакууме при температуре 430—460 °С возгоняется, переходя в β-модификацию. Упоминается также γ-форма (коммерческий препарат); см.: *Yatsimirskii A., Ugo R.* // Inorg. Chem. — 1983. — V. 22. — P. 1395.

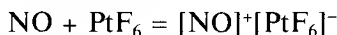
*7 *Olmstead M.M., Ginwalla A.S., Noll B.C.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — P. 7737.

при нагревании разлагающиеся на низшие фториды и фтор:



$$4PtF_6 \overset{t}{=} 2PtF_4 + 2PtF_5 + 3F_2\uparrow$$

Все эти вещества являются очень сильными окислителями, причем их окислительная способность усиливается при движении по периоду, т.е. в ряду OsF_6—IrF_6—PtF_6. Таким образом, наиболее сильно окислительные свойства выражены у гексафторида платины, который энергично реагирует со стеклом, оксидом азота(II), трихлоридом фтора и даже с ксеноном (см. т. 2, с. 329), превращаясь в гексафтороплатинат(V):

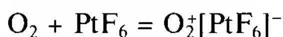


$$NO + PtF_6 = [NO]^+[PtF_6]^-$$



$$2ClF_3 + 2PtF_6 = 2[ClF_2]^+[PtF_6]^- + F_2\uparrow$$

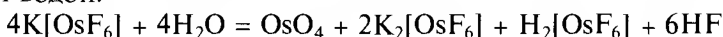
Взаимодействие с кислородом приводит к образованию соли оксигенила — летучему парамагнитному кристаллическому веществу красного цвета:



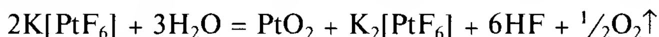
$$O_2 + PtF_6 = O_2^+[PtF_6]^-$$

Желто-коричневый гексафторопалладат(V) оксигенила $O_2^+[PdF_6]^-$ получен при взаимодействии тетрафторида PdF_4 с дифторидом криптона и кислородом в жидком фтороводороде. При слабом нагревании вещество разлагается на тетрафторид палладия, фтор и кислород.

Пентафториды, известные для всех платиноидов, за исключением палладия, получают фторированием металлов при температуре 300 °С. В твердом виде пентафториды образуют тетрамеры, состоящие из октаэдров $[MF_6]$, соединенных общими вершинами (рис. 6.63, *а*). Они легко гидролизуются водой, хотя и не так энергично, как гексафториды. Фторидные комплексы $[MF_6]^-$ представляют собой октаэдрические ионы (рис. 6.63, *б*), многие из которых разлагаются водой:



$$4K[OsF_6] + 4H_2O = OsO_4 + 2K_2[OsF_6] + H_2[OsF_6] + 6HF$$



$$2K[PtF_6] + 3H_2O = PtO_2 + K_2[PtF_6] + 6HF + {}^1\!/_2O_2\uparrow$$

Тетрафториды и трифториды платиновых металлов получают восстановлением высших фторидов, а также фторированием простых веществ или низших галогенидов. Они имеют трехмерную структуру из октаэдров $[MF_6]$, соединенных друг с другом общими вершинами (рис. 6.63, *в*, *г*)*. Водой они разлагаются.

Высший хлорид осмия $OsCl_5$ — единственный известный пентахлорид платиновых металлов; представляет собой черное кристаллическое вещество, образующееся при взаимодействии тетраоксида осмия с хлоридом серы(II)**. Вещество легко гидролизуется, а при нагревании до 160 °С отщепляет хлор, превращаясь в тетрахлорид. Оно состоит из димеров Os_2Cl_{10}, соединенных мостиковыми атомами хлора. Большое расстояние между атомами осмия (0,363 нм) исключает взаимодействие металл—металл. Антиферромагнитные свойства этого соединения обусловлены участием в обменном взаимодействии мостиковых атомов хлора.

---

* *Mueller B. G., Serafin M.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1992. — V. 29. — P. 625.

** *Burns R. C., O'Donnell T. A.* // Inorg. Chem. — 1979. — V. 18. — P. 3081.

Рис. 6.63. Строение фторидов платиновых металлов:
а — M_4F_{20}; *б* — $[XeF]^+[RuF_6]^-$; *в* — PtF_4; *г* — RuF_3

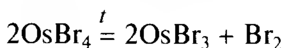
Тетрахлориды платиновых металлов описаны для рутения, осмия, иридия и платины. Все они являются окислителями. Среди них наиболее изучены соединения осмия и платины, построенные из октаэдров $[MCl_6]$, связанных общими ребрами в бесконечные цепи. Оба вещества растворимы в воде, хотя в растворе тетрахлорид $OsCl_4$ в отличие от тетрахлорида платины гидролизуется до гидратированного диоксида. Из водных растворов тетрахлорид платины выделяется в виде гидратов, представляющих собой хлороаквакомплексы, например *транс*-$[Pt(H_2O)_2Cl_4](H_2O)_3$*. Бромид и особенно иодид платины(IV) мало растворимы в воде, поэтому последний можно получить действием иодида калия на концентрированный раствор платинохлористоводородной кислоты:



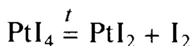
$$H_2[PtCl_6] + 4KI = PtI_4\downarrow + 4KCl + 2HCl$$

* *Rau F.*, *Klement U.*, *Range K.-J.* // Z. Kristallogr. — 1995. — Bd. 210. — S. 606.

Черный тетрабромид осмия получают восстановлением тетраоксида бромистым водородом в этиловом спирте или бромированием металла при температуре 450 °С и повышенном давлении. Бромиды и иодиды осмия и платины термически менее устойчивы, чем хлориды, и при нагревании превращаются в низшие галогениды:



$$2OsBr_4 \overset{t}{=} 2OsBr_3 + Br_2$$



$$PtI_4 \overset{t}{=} PtI_2 + I_2$$

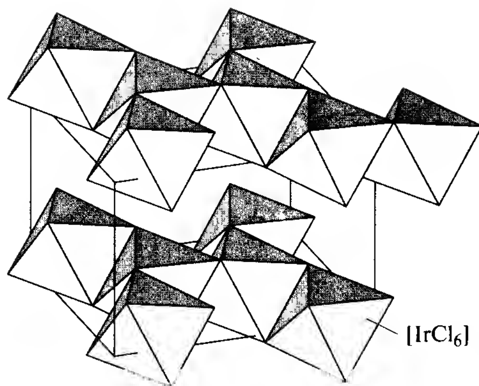


Рис. 6.64. Строение α-$IrCl_3$

Трихлориды осмия, рутения и иридия получают прямым хлорированием. Безводный хлорид рутения(III) известен в двух формах: черный α-$RuCl_3$, не растворимый в воде и спирте, и коричневый β-$RuCl_3$, растворимый в спирте. При хлорировании рутениевой губки получается β-модификация, которая при нагревании превращается в α-форму со слоистой структурой, аналогичной $CrCl_3$. Из водных растворов хлорид рутения(III) кристаллизуется в виде гидрата, описанного в подразд. 6.6. При хранении на воздухе гидрат хлорида рутения(III) частично окисляется до рутения(IV), в таком случае его раствор выпаривают досуха и перекристаллизовывают из концентрированной соляной кислоты. Трихлориды родия и иридия построены из октаэдров [MCl_6], соединенных общими ребрами (рис. 6.64). Являясь химически инертными благодаря низкоспиновой конфигурации d^6, они подобно безводному хлориду хрома(III) не растворимы в воде. Гидраты этих галогенидов служат исходными веществами для проведения многих синтезов, они были обсуждены в подразд. 6.7.

Среди дигалогенидов наиболее устойчивы и хорошо изучены дихлориды палладия и платины. Низкотемпературный синтез в обоих случаях приводит к получению растворимого в бензоле кластерного гексамера M_6Cl_{12}, в котором атомы металла находятся в плоскоквадратном окружении из четырех атомов хлора, выступающих в роли мостиковых (рис. 6.65, *а*).

Высокотемпературные модификации не растворимы не только в воде, но и в органических растворителях. Они имеют полимерное строение, но отличаются друг от друга (рис. 6.65, *б*, *в*).

Под действием концентрированной соляной кислоты хлориды палладия и платины медленно переходят в раствор, образуя тетрагалогенидные комплексы. Интересно, что обе модификации дихлорида палладия растворяются в хлористом тиониле под действием CO за счет образования карбонильного комплекса [$Pd_2Cl_4(CO)_2$], известного в растворе*. При хранении комплекс распадается, и из раствора выделяются крупные ромбоэдрические кристаллы β-формы.

Из солянокислого раствора дихлорида палладия кристаллизуется темно-красный дигидрат $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, действием на него бромидом или иодидом можно осадить соответственно дигалогениды $PdBr_2$ и PdI_2. Они легко восстанавливаются до металла водородом, этиленом, а при нагревании — и этанолом.

---

* *Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Marchetti F.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1996. — V. 35. — P. 1331.

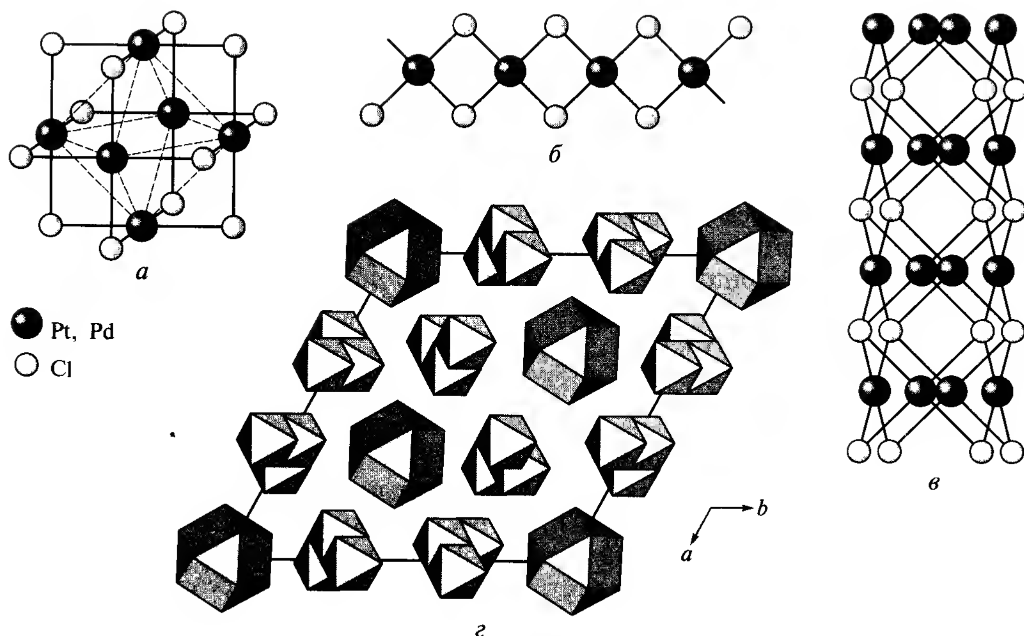


Рис. 6.65. Строение хлоридов палладия и платины:
а — β-MCl_2 (M = Pd, Pt); *б* — α-$PdCl_2$; *в* — α-$PtCl_2$; *г* — $PtCl_3$

Дииодид платины PtI_2 получают нагреванием тетраиодида или действием на $K_2[PtCl_4]$ иодидом калия. Вещество существует в виде двух модификаций, одна из которых построена из плоских фрагментов $[PtI_4]$ и $[Pt_2I_6]$*[1]. Известен также смешанно-валентный иодид Pt_3I_8, построенный из октаэдров $[PtI_6]$ и квадратов $[PtI_4]$.

Тригалогениды платины PtX_3 (X = Cl, Br), образующиеся при разложении тетрагалогенидов или платиногалогеноводородных кислот в токе галогена при температуре 250 °C, содержат атомы металла в двух степенях окисления. Хлорид $PtCl_3$ и бромид $PtBr_3$ содержат фрагменты структур тетра- и дигалогенидов, т.е. состоят из кластеров $[Pt_6Cl_{12}]$ и октаэдров $[PtCl_6]$, соединенных в цепи общими ребрами (рис. 6.65, *г*)*[2]. Иодид PtI_3 представляет собой гексаиодоплатинат(IV) платины(II) $Pt[PtI_6]$*[3].

Оксогалогениды наиболее типичны для химии осмия (табл. 6.15) и рутения. Среди них наиболее изучены оксофториды*[4], образующиеся при взаимодействии паров тетраоксида с фторирующими агентами.

Оксофториды очень чувствительны к действию влаги:



$$4OsOF_5 + 10H_2O = OsO_2 + 3OsO_4 + 20HF$$

Сильные кислоты Льюиса (AsF_5, SbF_5) способны отрывать от них атомы фтора.

*[1] *Thiele G., Weigl W., Wochner H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1986. — Bd. 539. — S. 141.
*[2] *Von Schnering H.G., Chang J.-H., Freiberg M.* // Z. Anorg. All. Chem. — 2004. — Bd. 630. — S. 109.
*[3] *Thiele G., Steiert M., Wagner P., Wochner H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1984. — Bd. 516. — S. 207.
*[4] *Bougon R.* // J. Fluorine Chem. — 1994. — V. 67. — P. 271.

Таблица 6.15

Некоторые оксогалогениды осмия

Соединение	Окраска	Температура плавления, °C	Строение	Метод синтеза
OsO_4F_2	Пурпурная	90	*Цис*-октаэдры в газовой фазе	$KrF_2 + OsO_4 \xrightarrow{HF\ (ж.)} OsO_4F_2 + Kr$*[1]
OsO_3F_2	Оранжевая	130*[2]	Цепи из октаэдров с мостиковыми атомами фтора	$ClF_3 + OsO_4 \longrightarrow OsO_3F_2 + {}^1\!/_2O_2 + ClF$
OsO_2F_4	Красно-коричневая	60*[2]	*Цис*-октаэдры	$OsO_4 + 2KrF_2 \xrightarrow{HF} OsO_2F_4 + 2Kr + O_2$*[3]
OsO_2F_3	Желто-зеленая	Нет сведений	Нет сведений	$OsF_6 + OsO_4 \xrightarrow{150\,°C} 2OsO_2F_3$
$OsOF_5$	Зеленая	60	Искаженные октаэдры	$5F_2 + 2OsO_2 \xrightarrow{200\,°C} 2OsOF_5 + O_2$*[4]
$OsOF_4$	Золотистая	90*[5]	Димер с мостиковыми атомами фтора	$4OsF_6 + 2OsO_4 \xrightarrow{175\,°C} 6OsOF_4 + O_2$
$OsOCl_4$	Красно-коричневая	32	Тетрагональная пирамида в газовой фазе	$2Os + O_2 + 4Cl_2 \xrightarrow{400\,°C} 2OsOCl_4$

*[1] *Christe K. O., Dixon D. A., Mack H. G.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — V. 115. — P. 11279; *Casteel W. J., Dixon D. A., Schrobilgen G. J.* // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35. — P. 4310.

*[2] В вакууме сублимируется.

*[3] *Christe K. O., Bougon R.* // Chem. Commun. — 1992. — P. 1056; *Bougon R., Buu B., Seppelt K.* // Chem. Ber. — 1993. — V. 126. — P. 1331.

*[4] *Raynor J. R., Barrie J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1992. — P. 1131.

*[5] Возгоняется.

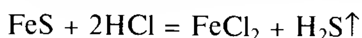
6.10. СУЛЬФИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 8—10-Й ГРУПП

Сульфиды, благодаря наличию в их составе серы в степени окисления −2 — гораздо более сильного восстановителя, чем кислород, известны только для элементов в степенях окисления +2 и +3 (лишь для платины +4). При движении

по периоду по мере заполнения *d*-подуровня электронами и уменьшения атомных радиусов растет пирсоновская мягкость катионов, а следовательно, и их сродство к сере. Это проявляется в возрастании роли сульфидных минералов в геохимии элементов в рядах *d*-металлов (марганец и железо встречаются преимущественно в виде оксидов, а кобальт и никель — в сульфидных рудах), в упрочнении кристаллической решетки и понижении растворимости сульфидов MS (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) при сохранении кристаллической структуры.

Сульфиды семейства железа. Для 3*d*-металлов рассматриваемых групп наиболее устойчивы моносульфиды MS (M = Fe, Co, Ni) — нестехиометрические соединения черного цвета с гексагональной структурой арсенида никеля* (см. т. 2, с. 250), встречающиеся в природе в виде минералов. Сульфиды кобальта и никеля служат сырьем для производства этих металлов.

Сульфид железа(II) FeS (природный минерал пирротин) реагирует с растворами кислот (даже с уксусной кислотой) с выделением сероводорода:



$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

В то же время кристаллические сульфиды кобальта и никеля из-за более низких значений произведений растворимости лишь медленно растворяются в концентрированной соляной кислоте, а значительно быстрее — в кислотах-окислителях:



$$3NiS + 8HNO_3(30\,\%) = 3Ni(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Азотная кислота окисляет сульфид железа(II) до нитрата железа(III).

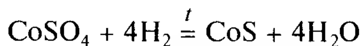
Осаждение сульфида никеля представляет значительную трудность: из подкисленных растворов солей никеля осадок сульфида при пропускании сероводорода не выделяется, а при действии сульфида аммония, особенно при избытке реагента, образуется устойчивый коллоидный раствор NiS бурого цвета, разрушающийся лишь при кипячении. Сульфид кобальта не дает коллоидного раствора; его также осаждают сульфидом аммония. Выделяющийся черный аморфный осадок CoS растворим в кислотах, при хранении в инертной атмосфере кристаллизуется, а на воздухе окисляется до Co(OH)S. Сульфиды железа, кобальта и никеля в растворах не склонны к образованию тиосолей, однако при сплавлении с сульфидами щелочных металлов получены тиометаллаты, например $NaFeS_2$, Na_3FeS_3, Na_5FeS_4, Na_6FeS_4, KFe_2S_3 (минерал расвумит) (рис. 6.66)**.

Сульфиды обычно получают сплавлением порошкообразных металлов с серой. Взаимодействие начинается при нагревании, но сопровождается раскаливанием смеси, в результате чего пробирка, в которой проводят синтез, часто плавится. Из-за выделяющейся при этом теплоты часть серы испаряется, что приводит к нарушению стехиометрии и образованию примесных фаз, например Fe_3S_4 (минералы грейгит со структурой шпинели и смайтит — гексагональная модификация), Fe_7S_8, $Fe_{11}S_{12}$, Co_9S_8, Ni_3S_2, Ni_9S_8, $Ni_{17}S_{18}$. Именно поэтому для получения сульфидов часто используют методы низкотемпературного осаждения сульфидом аммония в неводном растворителе, тиомоче-

* Для NiS известны также кубическая и тригональная полиморфные модификации.

** *Bronger W., Balk-Hardtdegen H., Ruschewitz U.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1992. — Bd. 616. — S. 14.

виной, дитионитом, а также реакции разложения диалкилдитиокарбаматов*. Удобным способом служит восстановление сульфатов водородом или смесью водорода и сероводорода:



$$CoSO_4 + 4H_2 \overset{t}{=} CoS + 4H_2O$$

Подбирая температуру, можно добиться количественного образования отдельных фаз, например Fe_7S_8 (325 °C), Co_9S_8 (525 °C), Ni_3S_2 (525 °C)**.

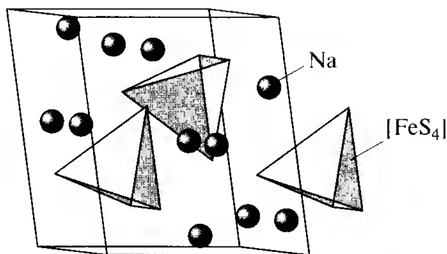
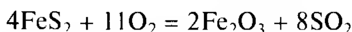


Рис. 6.66. Структура ортотиоферрата(II) натрия Na_6FeS_4

Известны также дисульфиды, встречающиеся в природе в виде минералов пирита FeS_2, гальтиерита CoS_2, ваэсита NiS_2. В них содержатся анионы S_2^{2-}, по форме напоминающие гантели. Наиболее широко распространен пирит («железный колчедан»), образующий кубические кристаллы бледно-желтого цвета с металлическим блеском. Часть атомов железа в структуре может быть замещена на атомы меди, кобальта, никеля, марганца. Образование пирита в осадочных горных породах связано с восстановлением солей железа органическими веществами, в некоторых разновидностях минерала даже обнаружены включения органических остатков. Название «пирит» происходит от греческого *πυρ* — огонь, благодаря способности при ударе высекать искры. Структура пирита напоминает структуру NaCl, в которой атомы натрия заменены на атомы железа, а атомы хлора — на дисульфидные группы (рис. 6.67, *а*). В природе встречается также марказит («лучистый колчедан»), часто образующий друзы. Он является ромбической полиморфной модификацией пирита (рис. 6.67, *б*).

При нагревании без доступа воздуха пирит разлагается на FeS и серу, а при прокаливании на воздухе окисляется до оксида железа(III):

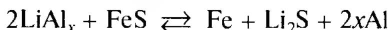


$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Выделяющийся при этом сернистый газ используют в производстве серной кислоты. Искусственно пирит может быть получен пропусканием сероводорода над нагретым Fe_2O_3.

Кобальт и никель также образуют смешанные сульфиды(II, III) M_3S_4 со структурой шпинели Co_3S_4 (линнеит), Ni_3S_4 (полидимит), $FeNi_2S_4$ (виоларит). В последние годы получено большое количество сульфидных кластеров, например $[Fe_2S_2(SR)_4]^{2-}$, $[Fe_4(SR)_{10}]^{2-}$, $[Co_6S_8(PPh_3)_6]$. Производные железа служат модельными соединениями при изучении железосерных белков.

Сульфид железа(II) находит применение в высокотемпературных литийалюминиевых аккумуляторах. В них протекает токообразующая реакция



$$2LiAl_x + FeS \rightleftarrows Fe + Li_2S + 2xAl$$

создающая напряжение в ячейке 1,33 В. В качестве электролита используют эвтектическую смесь LiCl—KCl (температура плавления 352 °C), что позволяет поддерживать рабочую температуру не выше 400 °C. Отрицательный электрод представляеет собой литийалюминиевый сплав, а положительный электрод изготавливают из FeS, смешанного с графитом для обеспечения проводимости. В качестве разделителя используют керамику, совместимую с расплавленным литием — оксид MgO или композит из порошка MgO и волокон BN. Эти ячейки демонстрируют хорошую производитель-

* *Jeong Y. U., Manthiram A.* // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40. — P. 73.

** *Pasquariello D. M., Kershaw R., Passaretti J. D.* // Inorg. Chem. — 1984. — V. 23. — P. 872.

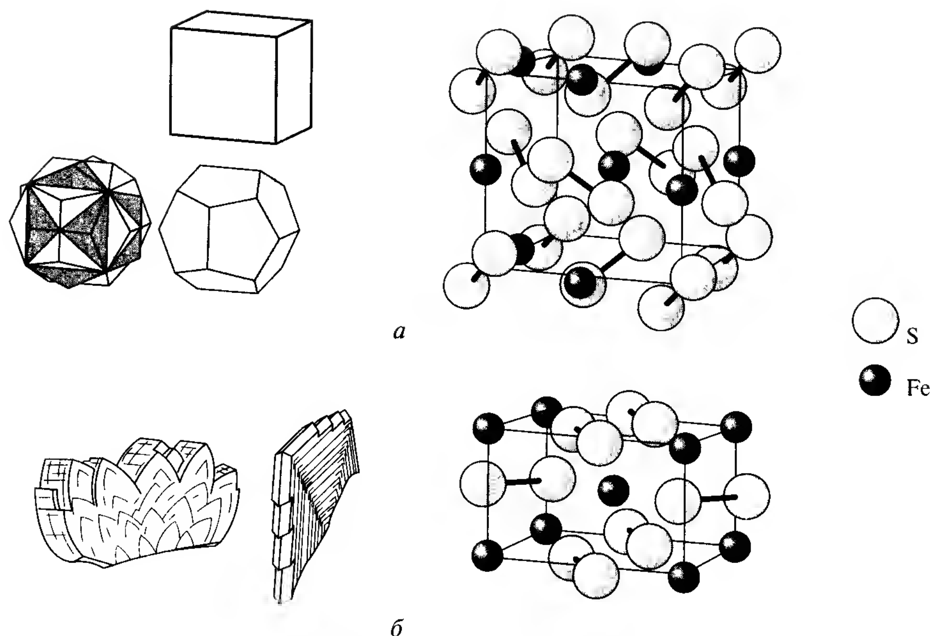


Рис. 6.67. Форма кристаллов и строение пирита (*а*) и марказита (*б*)

ность и обеспечивают удельную плотность энергии 115 Вт · ч/кг. Срок службы батареи около 400 циклов. В период отключения аккумуляторы охлаждаются до комнатной температуры (электролит замораживается) без потерь емкости и ухудшения характеристик при последующем разогревании. Сульфид железа может быть заменен на дисульфид FeS_2, однако последний более коррозионно активен, что уменьшает срок службы аккумулятора.

Сведения о существовании сульфида железа(III) Fe_2S_3 противоречивы и нуждаются в проверке. Считается, что он образуется из смеси железа и серы или сульфида железа(II) и серы при температуре выше 450 °C; ниже 60 °C он разлагается за несколько часов на FeS и FeS_2. Строение этого вещества описано катиондефицитной структурой $Fe^{3+}(V_{1/3}Fe^{3+}_{5/3})S_4$, сходной со структурой γ-Al_2O_3*. В литературе упоминается также синтез сульфида железа(III) при пропускании H_2S через раствор алкоголята железа(III) в неводном растворителе, при добавлении гидросульфид-ионов к раствору соли железа(III) в аммиачном буфере в присутствии тартрата, при взаимодействии свежеприготовленного $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ с H_2S при давлении 105 атм и температуре 25 °C. Все эти вещества дают разные рентгенограммы. Высказано предположение об образовании Fe_2S_3 при взаимодействии FeS с сернистым газом при температуре 290—330 °C**.

Известны также медно-красные минералы эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$ и койотеит $NaFe_3S_5 \cdot 2H_2O$. Сплавлением железа с серой и содой при 800 °C получен смешанный сульфид $Na_3Fe_2S_4$.

Сульфиды семейства платиноидов. Являясь мягкими кислотами Пирсона, ионы платиновых металлов тяготеют к сере, чем объясняется устойчивость как бинарных сульфидов, так и полисульфидных комплексов. Некоторые из веществ представляют собой дисульфиды, аналогичные пириту (табл. 6.16).

* *Yamaguchi S.*, *Wada H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1973. — Bd. 397. — S. 222.

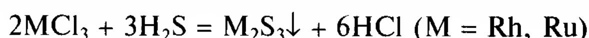
** *Galwey A. K.* // Thermochim. Acta. — 1997. — V. 291. — P. 155; *Ward J.C.* // Rev. Pure and Appl. Chem. — 1970. — V. 20. — P. 175.

Таблица 6.16

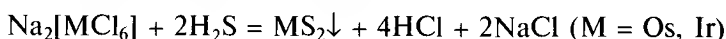
Некоторые сульфиды платиновых металлов

Формула	Строение	Кристаллическая решетка	Метод синтеза
RuS_2	$Ru^{2+}(S_2)^{2-}$	Типа пирита	$Ru + 2S \xrightarrow{700\,°C} RuS_2$
OsS_2	$Os^{2+}(S_2)^{2-}$	»	$Os + 2S \xrightarrow{700\,°C} OsS_2$
Rh_2S_3	$Rh_2^{3+}(S^{2-})_3$	Пáры соединенных гранями октаэдров $[MS_6]$, связанные вершинами в каркас	$2Rh + 3S \xrightarrow{1\,100\,°C} Rh_2S_3$
Ir_2S_3	$Ir_2^{3+}(S^{2-})_3$	То же	$2IrS_2 \xrightarrow{t} Ir_2S_3 + S$
IrS_2	$Ir_2^{3+}(S_2)^{2-}(S^{2-})_2$	Октаэдры $[MS_6]$, соединенные ребрами и вершинами	$Ir + 2S \xrightarrow{700\,°C} IrS_2$ $IrCl_3 + 2H_2S \xrightarrow{630\,°C} IrS_2 + 3HCl + {}^1/_2H_2$
$IrS_{1,9}$	$Ir^{+2}(S_2)^{2-}$	Типа пирита	$Ir + 1{,}9S \xrightarrow[1\,500\,°C]{60\text{ кбар}} IrS_{1,9}$ $([Ir]:[S] = 1:2)$
$IrS_{2,9}$	$(V_{Ir}^{+})_2Ir_2^{2+}(S_2)_3^{2-}$	Типа пирита с катионными вакансиями (*V*)	$Ir + 2{,}9S \xrightarrow[1\,500\,°C]{60\text{ кбар}} IrS_{2,9}$ $([Ir]:[S] = 1:3)$
PdS	$Pd^{2+}S^{2-}$	Типа PdO	$PdCl_2 + H_2S = PdS\downarrow + 2HCl$
PdS_2	$Pd^{2+}(S_2)^{2-}$	Типа пирита с искажениями	$PdS + S \xrightarrow{t} PdS_2$
PtS	$Pt^{2+}S^{2-}$	Типа PtO	$Na_2[PtCl_4] + H_2S \longrightarrow PtS\downarrow + 2NaCl + 2HCl$ $2PtCl_2 + 2Na_2CO_3 + 3S \xrightarrow{t} 2PtS + 4NaCl +$ $+ 2CO_2 + SO_2$
PtS_2	$Pt^{4+}(S^{2-})_2$	Типа CdI_2	$Na_2[PtCl_6] + 2H_2S \longrightarrow PtS_2\downarrow + 2NaCl + 4HCl$

Сульфиды платиновых металлов получают прямым синтезом или пропусканием сероводорода через растворы солей или комплексных галогенидов:

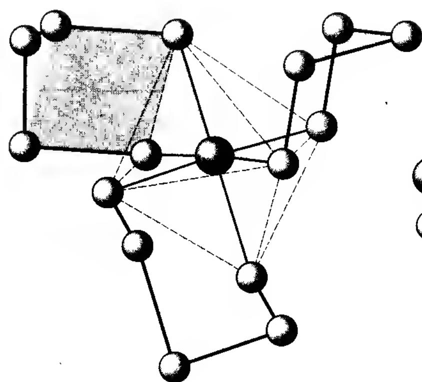


$$2MCl_3 + 3H_2S = M_2S_3\downarrow + 6HCl \ (M = Rh,\ Ru)$$



$$Na_2[MCl_6] + 2H_2S = MS_2\downarrow + 4HCl + 2NaCl \ (M = Os,\ Ir)$$

На холоду реакции протекают медленно, но при нагревании сразу выпадают бурые или черные осадки, часто представляющие собой гидраты. Они обладают полупроводниковыми свойствами, не растворимы в кислотах, за исключением концентрированной азотной. Сульфид иридия $IrS_{2,9}$ настолько хи-

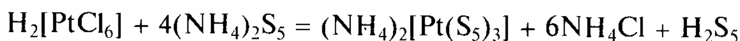


Pt
S

Рис. 6.68. Строение аниона $[Pt(S_5)_3]^{2-}$

мически инертен, что не реагирует даже с царской водкой. Низшие сульфиды ($Pd_{16}S_7$, $Rh_{17}S_{15}$) представляют собой кубические фазы с металлическим блеском.

Сульфиды иридия(III) и платины(IV) с растворами сульфидов и полисульфидов образуют тиосоли и комплексы. Так, еще в 1903 г. действием на платинохлористоводородную кислоту пентасульфидом аммония были получены кирпично-красные кристаллы соли:



$$H_2[PtCl_6] + 4(NH_4)_2S_5 = (NH_4)_2[Pt(S_5)_3] + 6NH_4Cl + H_2S_5$$

Вещество представляет собой рацемат*, который удалось разделить на оптические антиподы при помощи (+)-$[Ru(phen)_3]^{2+}$. Атом платины в анионе находится в центре правильного октаэдра, образованного тремя хелатирующими пентасульфид-ионами, находящимися в конформации кресла (рис. 6.68).

Контрольные вопросы

1. Платина может быть переведена в раствор взаимодействием со смесью пероксида водорода или метаванадата натрия с концентрированной соляной кислотой. Напишите уравнения реакций. Какую роль играет соляная кислота в этих реакциях?

2. С какой целью палладий, полученный восстановлением хлорида водородом, после реакции прокаливают в токе азота?

3. Эффективным способом хлорирования платиновых металлов служит нагревание порошка металла со смесью нитрата натрия и хлорида магния. Какие химические взаимодействия лежат в его основе?

4. Используя теорию кристаллического поля, докажите, что оксид Fe_3O_4 представляет собой обращенную шпинель, а Mn_3O_4 и Co_3O_4 — нормальную.

5. Если на рутениевую синь подействовать насыщенным раствором ацетата натрия, то ее яркая окраска исчезает, а при добавлении соляной кислоты появляется снова. Объясните наблюдаемое явление.

6. Российскими учеными была определена кристаллическая структура комплекса $K_4[Ru(NO_2)_6]$**. Исходя из теории Пирсона и типичных координационных чисел рутения выскажите аргументированное предположение о характере координации лиганда. Дайте название комплексу.

7. Рутений(II) образует цианидные комплексы, сходные с соединениями осмия, описанными в гл. 6. Исходя из этого предложите метод синтеза гексацианорутената(II) калия, опишите его строение и предскажите свойства. Какое из двух соединений будет более сильным восстановителем?

8. При действии на хлорид железа(III) фосфорной кислотой желтая окраска раствора исчезает. Чем это вызвано?

---

* *Gillard R. D., Wimmer F. L.* // Chem. Commun. — 1978. — P. 936.

** *Громилов С. А., Емельянов А. А., Байдина Т. А.* // Журн. структ. химии. — 1994. — Т. 35. — С. 169.

9. При облучении раствора красной кровяной соли рассеянным светом происходит быстрое увеличение значения pH. Чем это может быть вызвано?

10. При восстановлении OsO_4 солью Мора в водном растворе в присутствии хлорида аммония образуется темно-коричневое димагнитное соединение $(NH_4)_2[Os_2OCl_{10}]$. Предскажите его кристаллическую структуру и объясните магнитные свойства.

11. Объясните, почему хлорид пентаамминхлорокобальта(III) разлагается кислотами, а хлорид гексаамминкобальта(III) — не разлагается.

12. Окисление кобальта(II) пероксидом водорода в щелочной среде в насыщенном растворе гидрокарбоната приводит к образованию зеленого *трис*-карбонатного комплекса $Na_3[Co(CO_3)_3]$. Что произойдет при действии на это вещество: а) соляной кислоты; б) разбавленной серной кислоты? Напишите уравнения реакций.

13. Изобразите строение $Rh_2(CO)_4Cl_2$, зная, что вещество представляет собой димер с мостиковыми атомами хлора. Предположите, как будет протекать его взаимодействие с ацетилацетоном в щелочной среде, зная, что реакция представляет собой замещение.

14. Катализатор Уилкинсона, растворенный в дихлорметане, способен поглощать кислород, образуя соединение состава $Rh(PPh_3)_2Cl(O_2)$. Напишите уравнение реакции, изобразите строение образующегося комплекса и дайте ему название.

15. Твердый трихлорид родия не растворим в воде и кислотах, хотя его гидрат образует в воде красивые розовые растворы. Дайте объяснение.

16. Предложите способ синтеза *бис*-(оксалато)палладата(II) калия исходя из палладиевой губки. Какое строение имеет этот комплекс? Что происходит при его хлорировании? Напишите уравнения реакций.

17. В каком из галогенидных комплексов платины(II): хлоридном, бромидном или иодидном — замещение будет происходить с наибольшей скоростью? Объясните, почему.

18. Почему лиганды, расположенные в *цис*-положении к уходящей группе в плоскоквадратных комплексах платины(II) и палладия(II) оказывают гораздо меньшее влияние на скорость и направление протекания реакции замещения, чем лиганды, расположенные в *транс*-положении?

19. Изобразите схемы синтеза:

а) $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} ? \xrightarrow{NO_2^-} ?$

в) $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{2PPh_3} ?$

б) $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NO_2^-} ? \xrightarrow{NH_3} ? \xrightarrow{H_2O_2} ?$

г) $[Pt(PR_3)_4]^{2+} \xrightarrow{2Cl^-} ?$

20. Красная соль Вольфрама имеет состав $Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_3$. Известно, что она содержит атомы платины в двух разных степенях окисления. Выскажите предположение о ее строении и свойствах.

21. Растворы хлорида железа(III) вызывают коагуляцию белков, поэтому ранее их использовали в качестве кровеостанавливающего средства. На чем основано их коагулирующее действие?

22. При пропускании сероводорода через растворы нитратов палладия(II) и свинца(II) выпадают черные осадки. Какой из них растворим в тиокарбонате калия? Почему?

23. Осмий, иридий и платина по плотности превосходят более тяжелые металлы — свинец, золото, уран, плутоний. Дайте объяснение этому факту.

Глава 7
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 11-Й ГРУППЫ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В состав 11-й группы Периодической системы входят медь $_{29}Cu$, серебро $_{47}Ag$ и золото $_{79}Au$, которые иногда называют «монетными металлами», поскольку в древние времена их использовали как деньги, а позже из их сплавов чеканили монету.

Все три металла известны человечеству с глубокой древности. Латинское название *ciprum* происходит от названия острова Кипр, в рудниках которого римляне добывали медную руду. Первоначально человечество использовало самородную медь — сделанные из такого металла бусы и сверла были обнаружены в Анатолии в ранних неолитических поселениях конца X—начала IX тысячелетий до н. э., обитатели которых еще не знали керамику. Красивые красные стекла, окрашенные добавлением в шихту соединений меди, производились римскими ремесленниками задолго до н. э. Серебро и золото, названия которых происходят от слов, описывающих цвет этих металлов (греч. αργος — белый, блестящий; лат. *aurum* — желтый), также, по-видимому, использовались на самых ранних стадиях развития общества. В Древнем мире из серебра изготовляли бусы, перстни, кольца; серебро использовали для чеканки монет и производства зеркал. Еще египтяне овладели техникой чернения металла, причем, по сведениям Плиния, «ценность серебра возрастает, если его великолепный блеск потускнел». К чернению серебряных изделий прибегали и в более позднее время — в технике черни работали русские мастера Великого Устюга. Древнее серебро часто представляло собой сплав с медью и золотом.

Серебряные самородки встречаются в природе гораздо реже медных и золотых, поэтому первоначально серебро ценилось дороже золота. Цена на серебро понизилась лишь после того, как был освоен процесс его получения из сульфидных руд. Впервые выплавку серебра из сульфидных руд люди осуществили в III тысячелетии до н. э. В Древнем мире основным поставщиком серебра были испанские провинции Римской империи. Серебряную руду, добытую в рудниках, поднимали на поверхность, дробили и обжигали. Процесс получения серебра из свинцовой руды называют *купеляцией.* По описанию римского географа Страбона: «...печи для выплавки серебра... строят высокими, чтобы дым от руды поднимался высоко в воздух, ибо этот дым тяжелый и смертоносный» (Страбон, География, III, 7). Самородное золото в древности добывали из аллювиальных песков и гравия, образующихся при выветривании золотоносных пород, а также из жил, пронизывающих кварцевые породы. «Золотоносную землю черпают в ручьях и затем промывают поблизости в корытах или роют колодец и моют в нем выброшенную на поверхность землю» (Страбон, География, III, 7). По описанию Плиния Старшего, дробленую золотоносную руду смешивали с рту-

тью, затем пустую породу отделяли фильтрацией через замшевый фильтр, а золото выделяли из амальгамы путем испарения ртути. В древности ценился также светло-желтый сплав золота с серебром, называемый электрон, или электрум. Он тверже золота, более прочен и менее подвержен износу.

Как нечетные элементы медь и серебро имеют небольшое число стабильных изотопов: медь и серебро — по два, золото — один, что позволило с высокой точностью определить относительную атомную массу элемента (A_r(Au) = 196,96654). Среди изотопов меди преобладает ^{63}Cu (69,09 %), в то время как изотопы серебра встречаются примерно в равных количествах (51,35 % ^{107}Ag, 48,65 % ^{109}Ag).

В основном состоянии атомы элементов 11-й группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^1$ (табл. 7.1), в которой валентные электроны расположены на *d*- и *s*-орбиталях. Она напоминает электронную конфигурацию щелочных металлов $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^1$, имеющих заполненную *p*-орбиталь и один внешний *s*-электрон (эти элементы расположены в короткопериодном варианте Периодической таблицы в одной группе с медью, серебром и золотом). Однако, несмотря на некоторое сходство электронных конфигураций, химические свойства щелочных металлов и металлов 11-й группы значительно различаются. Это объясняется тем, что заполненные *d*-орбитали в атомах меди, серебра и золота гораздо слабее экранируют внешние *s*-электроны, чем *p*-орбитали, поэтому у меди и ее аналогов внешний *s*-электрон сильно связан с ядром, что и обусловливает высокие значения первых энергий ионизации атомов переходных элементов 11-й группы. Другим следствием этого является уменьшение атомных радиусов по сравнению с щелочными металлами (например, ион Cu^+ имеет радиус 0,096 нм, K^+ — 0,133 нм, Na^+ — 0,097 нм) и резкое снижение химической активности. В то же время вторые энергии ионизации атомов щелочных металлов оказываются существенно выше, чем атомов элементов 11-й группы, по причине высокой устойчивости ns^2np^6-оболочки.

Металлический радиус растет при переходе от меди к серебру, а затем остается неизменным, что объясняется лантаноидным сжатием. Из-за роста радиуса первая энергия ионизации в ряду Cu—Ag уменьшается, но при переходе от Ag к Au увеличивается в связи с ростом заряда ядра при неизменности радиуса, а также из-за релятивистского эффекта, обусловливающего повышенную прочность связи 6*s*-электронов с ядром. Вторая энергия ионизации оказывается максимальной у серебра, что объясняет его устойчивость в степени окисления +1. Для элементов 11-й группы максимальная степень окисления превышает номер группы в короткопериодном варианте Периодической таблицы. В водных растворах для меди характерна степень окисления +2, для серебра +1 и для золота +3. Это согласуется* с последовательностью изменения значений энергий ионизации в группе: первая энергия ионизации оказывается минимальной у серебра, в то время как для меди минимальна сумма двух первых, а для золота — трех первых энергий ионизации.

Устойчивость комплексных соединений золота(III) (d^8) также обусловлена высокой энергией стабилизации кристаллическим полем в плоскоквадратной координации. Медь(II) преимущественно образует тетрагонально иска-

---

* При условии близости энергий образующихся химических связей.

Таблица 7.1

Свойства элементов 11-й группы

Свойство	Cu	Ag	Au
Заряд ядра	29	47	79
Атомная масса	63,546	107,8682	196,96654
Число стабильных изотопов	2	2	1
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]3d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Энергия ионизации, кДж/моль:			
первая	745,3	730,8	889,9
вторая	1 958	2 073	1 973,3
третья	3 554	3 361	2 895,0
Металлический радиус*, нм	0,128	0,144	0,144
Ионные радиусы**, нм:			
M^+	0,096	0,129	0,137
M^{2+}	0,072	0,089	—
M^{3+}	0,053	0,075	0,085
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,90	1,93	2,54
по Оллреду—Рохову	1,75	1,42	1,42
Степень окисления***	0, +1, +2, (+3), (+4)	0, +1, (+2), (+3), (+4), (+5)	(–1), 0, +1, (+2), +3, (+5), (+7)

* Для координационного числа 12.

** Для координационного числа 6; ионный радиус Cu^+ при координационном числе 2 равен 0,06 нм.

*** В скобках указаны неустойчивые степени окисления.

женные комплексы, в которых один из электронов находится на $d_{x^2-y^2}$-орбитали, имеющей наибольшую энергию. При переходе к серебру и далее к золоту параметр расщепления (Δ) возрастает на 80 %, и энергия $d_{x^2-y^2}$-орбитали повышается настолько, что девятый электрон значительно легче оторвать в случае атома меди. Это приводит к тому, что существование ионов Ag^{2+} и Au^{2+} становится энергетически неблагоприятным.

Среди элементов 11-й группы наибольшую электроотрицательность по Полингу имеет золото — ее значение (2,54) близко к электроотрицательности селена (2,55) и иода (2,66). Большое сродство атома золота к электрону, вызванное высокой стабильностью $6s^2$-электронной конфигурации, объясняет образование ионных соединений, содержащих металл в отрицательной степени окисления, например CsAu, Rb_3Au, Cs_3OAu, K_3OAu, и существование сольватированного аурид-иона Au^-, образующегося при растворении золота в растворах щелочных металлов в жидком аммиаке*.

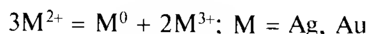
* *Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1995. — Bd. 621. — S. 201.

Устойчивость соединений металлов 11-й группы в водных растворах

Устойчивость соединений меди, серебра и золота в разных степенях окисления при pH 0 сопоставлена на диаграмме окислительных состояний (рис. 7.1). Из диаграммы следует, что потенциалы $E°$ пар M^+/M положительные, поэтому в кислотах-неокислителях металлы 11-й группы не растворяются. В водных растворах наиболее устойчивы гидратированные ионы $Cu^{2+} \cdot aq$, $Ag^+ \cdot aq$ и $Au^{3+} \cdot aq$. Соединения меди(I), серебра(II) и золота(II), напротив, склонны к диспропорционированию:



$$2Cu^+ = Cu^0 + Cu^{2+}$$



$$3M^{2+} = M^0 + 2M^{3+};\ M = Ag, Au$$

причем в наибольшей мере это характерно для меди(I): константа равновесия реакции диспропорционирования Cu(I) равна 10^{36}, а Au(II) — 10^1. Склонность Au(II) к диспропорционированию объясняется повышенной устойчивостью соединений Au(III). Равновесие реакции диспропорционирования Cu(I) смещается влево при образовании малорастворимых CuCl, CuBr, CuCN или комплексных соединений $[CuCl_2]^-$, $[CuBr_2]^-$, $[Cu(CN)_2]^-$ и т.д. Хелатирующие лиганды, напротив, стабилизируют медь в степени окисления +2.

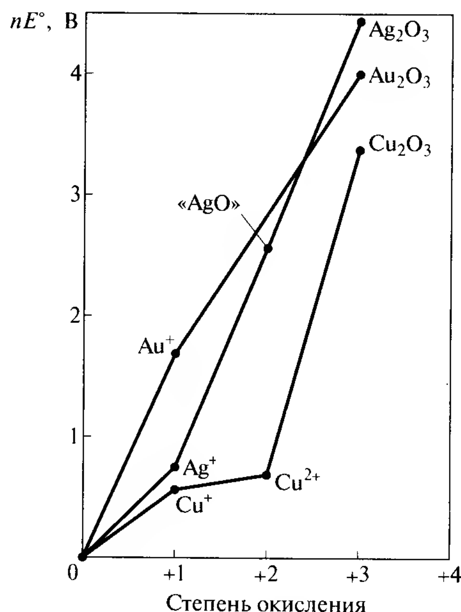


Рис. 7.1. Диаграмма Фроста для меди, серебра и золота

Желтые растворы, содержащие ионы Au^-, получают растворением аурида цезия CsAu в жидком аммиаке. При медленном испарении аммиака были получены синие кристаллы сольвата $CsAu \cdot NH_3$. Синий цвет вещества подчеркивает его сходство с продуктами растворения щелочных металлов в жидком аммиаке, содержащими сольвати-

Таблица 7.2

Степени окисления, электронные конфигурации, координационные числа и геометрия соединений элементов 11-й группы

Степень окисления	Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	Примеры соединений	
				меди	серебра, золота
0	$d^{10}s^1$	4	Искаженный тетраэдр	$[(CO)_3Cu—Cu(CO)_3]$	$[(CO)_3Ag—Ag(CO)_3]$
+1	d^{10}	2	Линейная	$K[CuCl_2]$, Cu_2O	$K[M(CN)_2]$ $[Ag(NH_3)_2]Cl$
		3	Треугольная	$K_2[Cu(CN)_3]$	$[AuCl(PPh_3)_2]$
		4	Тетраэдр	$[Cu(py)_4]ClO_4$	$K_3[Ag(SCN)_4]$ $[Ag(py)_4]ClO_4$
		6	Октаэдр	—	AgX (X = F, Cl, Br)
+2	d^9	4	Плоский квадрат	$[C_2H_5NH_3]_2[CuCl_4]$	$[Ag(py)_4](ClO_4)_2$
		4	Тетраэдр	$Cs_2[CuCl_4]$	—
		6	Октаэдр	$K_2Pb[Cu(NO_3)_6]$	—
+3	d^8	4	Плоский квадрат	$Cs[CuF_4]$	$Cs[AgF_4]$
		6	Октаэдр	$Cs_3[CuF_6]$	$Cs_3[AgF_6]$ $Na_7[Ag(IO_6)_2]$
+4	d^7	6	Октаэдр	$Cs_2[CuF_6]$	$Cs_2[AgF_6]$
+5	d^6	6	Октаэдр	—	$Cs[AuF_6]$

рованные электроны (см. т. 2, с. 37). При температуре выше –50 °С вещество разлагается, выделяя аммиак*.

Стабилизация *d*-подуровня по мере заполнения его электронами обусловливает устойчивость степени окисления +1, а также низкую реакционную способность простых веществ. В отличие от других переходных металлов для них характерны невысокие координационные числа (от 2 до 6) и меньшее разнообразие степеней окисления (табл. 7.2). В степени окисления +1 элементы 11-й группы сохраняют целиком заполненный *d*-подуровень, т. е. по многим свойствам напоминают постпереходные элементы. В частности, для них характерны низкие координационные числа — 2 и 3.

Соединения элементов 11-й группы с нулевой степенью окисления нестабильны, известны кластеры золота со степенью окисления меньше +1, содержащие связи Au—Au.

---

* *Mudring A.-V., Jansen M., Daniels J.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — V. 41. — P. 120.

7.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Нахождение в природе. В природе медь ($6{,}8 \cdot 10^{-2}$ мас. %), серебро ($8 \cdot 10^{-4}$ мас. %) и золото ($4 \cdot 10^{-5}$ мас. %) встречаются как в самородном виде, так и в виде соединений. Значительная часть меди и серебра находится в земной коре в форме сульфидов («медный блеск», или халькозин Cu_2S, «серебряный блеск», или аргентит Ag_2S, халькопирит $CuFeS_2$). Медь также входит в состав некоторых кислородных соединений — оксидов (куприт Cu_2O) и карбонатов (малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$). Золото распространено преимущественно в самородном состоянии (95 %), хотя известны и природные минералы, представляющие собой химические соединения, например калаверит $AuTe_2$, ауростибит $AuSb_2$.

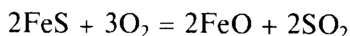
В древности систематическая разработка месторождений золота велась в Египте, Малой Азии, Испании. После покорения Нового Света важнейшим поставщиком золота становится Латинская Америка, где в храмах ацтеков и инков хранилось большое количество металла. Это породило среди испанцев миф о «золотой» стране Эльдорадо (исп. *el dorado* — золотой). Вывоз сокровищ инков в Европу вызвал резкое падение цен на золото, аналогично тому, как это произошло после захвата Александром Македонским золотого запаса персидских царей.

Главным поставщиком металла на мировой рынок в настоящее время является Южная Африка. Крупные самородки металла, например найденный в 1869 г. в Австралии слиток золота массой 71 кг, встречаются крайне редко. Обычно золото образует мелкие зерна неправильной формы или тонкие пластинки, распределенные в породе или в россыпи. Мельчайшие пылевидные частицы золота встречаются в виде примеси в сульфидных рудах — пирите и халькопирите. Общие запасы золота на Земле оцениваются в 15 000 т. Большое количество золота содержится в морской воде (около $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л) в форме $[AuCl_2]^-$, откуда его можно извлекать с помощью специальных бактерий или полимеров с тиоловыми группами. Однако в настоящее время это нерентабельно. Интересно, что в организме женщины содержится $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ мас. % золота — в среднем в шесть раз больше, чем у мужчины ($4{,}2 \cdot 10^{-3}$ мас. %).

Получение меди. Медь получают в основном из халькопиритного сырья, содержащего 0,5—2,0 % Cu. После флотационного обогащения исходной руды концентрат подвергают окислительному обжигу при температуре 1 400 °С (рис. 7.2):



$$2CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + 2FeS + SO_2$$



$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$

затем обожженный концентрат подвергают плавке на штейн. В расплав для связывания оксида железа добавляют кремнезем:



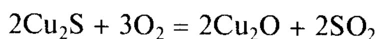
$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

Образующийся силикат в виде шлака всплывает и его отделяют. Оставшийся на дне штейн — сплав сульфидов FeS и Cu_2S — подвергают бессемеровской плавке. Для этого расплавленный штейн переливают в конвертер, в который продувают кислород. При этом оставшийся сульфид железа FeS окисляется до оксида и с помощью кремнезема выводится из процесса в виде силиката $FeSiO_3$.

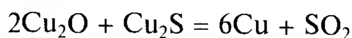
Медная руда
Обогащение
Хвосты
Концентрат
Обжиг
Газы
Обожженный концентрат
На производство серной кислоты
Плавка на штейн
Шлак
Штейн
Продувка в конвертере
Черновая медь
Конвертерный шлак
Рафинирование
Отдельная переработка
Отходы
Разливка
Переработка для извлечения Cu, Ag, Au, Se, Te и др.
Медь

Рис. 7.2. Общая схема выплавки меди (сплошная линия — плавка сырой руды; пунктирная линия — плавка сырых концентратов)

Сульфид меди Cu_2S частично окисляется до оксида Cu_2O и затем восстанавливается до металлической меди:



$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$$



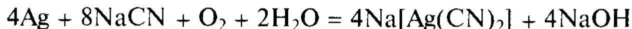
$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$$

Получаемая черновая медь, содержащая до 90,95 % Cu, подвергается дальнейшей электролитической очистке с использованием в качестве электролита

подкисленного раствора медного купороса. На аноде черновая медь растворяется: $Cu^0 - 2e^- = Cu^{2+}$ и на катоде снова выделяется: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$. В анодном осадке (*шламе*) собираются благородные металлы (серебро, золото, платиноиды), а также халькогениды меди (Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te), которые используют для получения селена и теллура (см. т. 2, с. 230). В электролите постепенно накапливаются кобальт и никель, также находившиеся в исходной руде. Образующаяся на катоде «электролитическая» медь имеет высокую чистоту (до 99,99 %) и используется для изготовления проводов, электротехнического оборудования, а также желтых (95 % Cu и 5 % Al) и серебристых (80 % Cu, 20 % Ni) монетных сплавов, бронз, латуней.

Получение серебра. Серебро получают как побочный продукт переработки медных и свинцово-цинковых сульфидных руд, но основной источник — это шламы электролитического рафинирования меди. В этом случае для отделения серебра от других металлов анодные шламы сначала обрабатывают горячей разбавленной серной кислотой, затем нагревают с оксидом кальция или кремнеземом. Из нитратных растворов серебро с чистотой 99,9 % выделяют электролизом. Серебро используют для изготовления серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов, электрических контактов, зеркал и ювелирных изделий, в производстве фотопленки и фотобумаги.

Руды, содержащие значительное количество серебра, подвергают после флотации прямой переработке для получения металла. В основе ее лежит цианидный процесс, заключающийся в растворении включений металла или сульфида в растворе цианида натрия при пропускании через него сжатого воздуха:



$$4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Ag(CN)_2] + 4NaOH$$



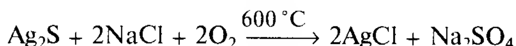
$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

Из отфильтрованного раствора серебро выделяют цинковой пылью:



$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag\downarrow$$

В другом методе переработки сульфидной руды используют хлорирующий обжиг:

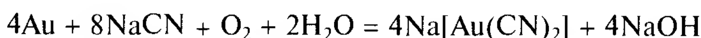


$$Ag_2S + 2NaCl + 2O_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} 2AgCl + Na_2SO_4$$

с последующим выщелачиванием хлорида серебра раствором тиосульфата натрия и восстановлением образующегося комплекса $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ цинковой пылью.

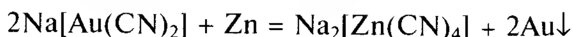
Получение золота. Самородное золото отделяют от крупных кусков пустой породы путем промывки водой, поскольку его плотность (19,3 г/см^3) намного выше плотности кварцевого песка (2,5 г/см^3). Чистый металл получают цианидным методом или амальгамированием.

При цианировании мелко раздробленную породу обрабатывают разбавленным щелочным раствором цианида натрия (pH 10—11) при непрерывном пропускании воздуха:



$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

а из цианидного раствора золото выделяют с помощью цинковой пыли:



$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow$$

Процесс занимает около 30 ч, общий выход золота достигает 90—95 %.

При выделении золота амальгамированием мелко раздробленную с помощью потока воды породу пропускают над медными пластинами, обработанными ртутью. Золото растворяется в ртути, которую затем удаляют дистилляцией. Полученное тем или иным способом золото отделяют от примесей (проводят аффинаж) электролитически, что обеспечивает чистоту 99,99 %.

Применение. Золото — основа денежной системы, огромные его количества хранятся в банках для обеспечения денег, имеющихся в обращении. В ювелирной промышленности обычно используют сплавы золота с другими металлами, что позволяет улучшить механические свойства изделий — сделать их механически прочными.

Массовое содержание благородных металлов в сплавах характеризуют «пробой», значение которой соответствует содержанию драгоценного металла в 1 000 г сплава. Ювелирные украшения часто имеют пробу по золоту 583, по серебру 875. Международный стандарт* для производства золотых и серебряных монет — 900-я проба.

Большое количество золота используют в электронике для изготовления коррозионно-стойких контактов, в космической промышленности для создания тепловых отражателей и специальных паяльных сплавов. Тонкий (20 нм) слой золота на внутренней поверхности оконных и витражных стекол существенно уменьшает нежелательные тепловые потери зимой, а летом предохраняет внутренние помещения зданий, транспортных средств от нагревания инфракрасными лучами.

Серебрение и золочение металлических изделий в настоящее время проводят методом гальванопластики, помещая изделие в качестве катода в электролитическую ванну, содержащую комплексный цианид благородного металла (готовят кипячением хлорида золота(III) или нитрата серебра с раствором желтой кровяной соли и содой). Для химического серебрения обычно готовят отдельно раствор комплексной соли серебра (аммиаката, цианида, гексацианоферрата) и восстановителя (глюкозы, сегнетовой соли, пирогаллола, формальдегида, гидразина), которые смешивают непосредственно перед началом процесса**. Ранее для золочения металлических предметов и куполов церквей применяли амальгаму золота, составляемую из одной части золота и двух-трех частей ртути. Ее наносили на поверхность тонким ровным слоем, а затем предмет нагревали для удаления большей части ртути, небольшое количество которой оставалось в позолоте в виде твердого раствора.

Для золочения гипсовых и деревянных поверхностей применяют листовое сусальное золото — тонкие листочки сплава, содержащего 96 % золота, 2 % меди и 2 % серебра. Сусальное золото наносят на поверхность, покрытую клеем. Медное зеркало легко получить, восстанавливая ацетат меди(II) гидразином на водяной бане при температуре 90 °С.

---

* Иногда содержание золота в сплавах выражают в каратах. *Карат* — $^1/_{24}$-я часть массы золота, так что чистое золото содержит 24 карата. Для драгоценных камней, например алмазов, карат выражает не чистоту, а массу — 0,200 г. Цены на благородные металлы часто приводят за одну тройскую унцию, равную 31,1035 г.

** *Никитин М. Е., Мельников Е. П.* Химия в реставрации. — Л.: Химия, 1990.

Медные сплавы

На основе меди разработано большое число сплавов, к важнейшим из которых относятся латуни, бронзы и мельхиор.

Латуни — медно-цинковые сплавы, содержащие до 50 % цинка. В них также вводят легирующие добавки: марганец, свинец, алюминий и др. Латуни по внешнему виду напоминают золото. Они дешевле бронз, легко обрабатываются, плавятся при температуре ниже температуры плавления меди, характеризуются высокой коррозионной стойкостью. При хранении на влажном воздухе латунные изделия тускнеют, но сам сплав при этом не разрушается. Латуни используют в кораблестроении, приборостроении, из них изготавливают гильзы патронов, трубы, краны, вентили.

В системе медь—цинк (рис. 7.3) присутствует несколько соединений (фаз Юм-Розери; см. т. 3, кн. 1, с. 20). Поскольку свойства этих соединений определяются концентрацией валентных электронов, т.е. отношением их числа к числу атомов, фазы Юм-Розери называют *электронными соединениями.* Они, хотя и

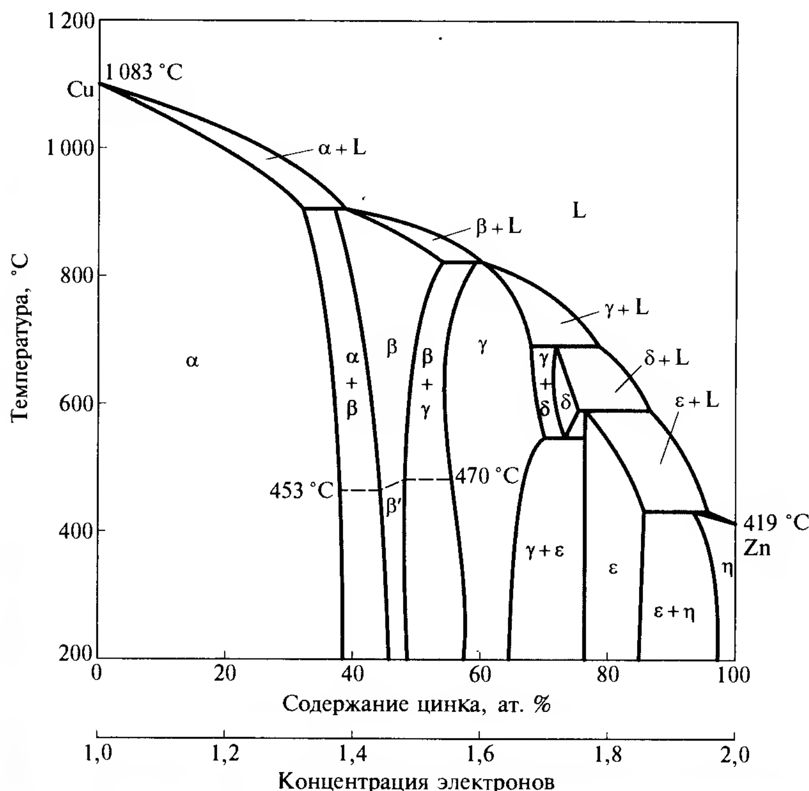


Рис. 7.3. Фазовая диаграмма системы медь—цинк:

α-фаза — твердый раствор цинка в меди; фазы Юм-Розери: β-фаза — CuZn, γ-фаза — Cu_5Zn_8, δ-фаза — $Cu_{0,7}Zn_2$, ε-фаза — $CuZn_4$ (пунктирной линией показана температура, ниже которой β-фаза упорядочена)

имеют определенные формулы, по составу сильно отклоняются от стехиометрии. При содержании цинка до 39 % и медленном охлаждении сплав имеет однофазную структуру, представленную кристаллами α-фазы — твердого раствора цинка в меди с гранецентрированной решеткой, размеры которой определяются количеством цинка. В этом состоянии латунь обладает высокой пластичностью при сравнительно небольшой твердости. При содержании цинка от 39 до 46 % в системе существует β-фаза — твердый раствор на основе интерметаллида CuZn с кубической объемно-центрированной решеткой, параметр которой также зависит от содержания цинка. Появление β-фазы приводит к некоторому повышению прочности и твердости латуни. Чистая β-фаза (β-латунь; на 1 атом приходится $(1 \cdot 1 + 1 \cdot 2):2 = 1{,}5$ электрона) обладает максимальной прочностью, но низкой пластичностью, поэтому на практике обычно применяют α-латуни и (α + β)-латуни. Такие двухфазные сплавы идут на изготовление труб, листов. Они обладают хорошими механическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью, легко обрабатываются давлением. При дальнейшем увеличении содержания цинка образуются твердые растворы на основе интерметаллидов Cu_5Zn_8 (γ-фаза, кубическая) с концентрацией электронов $(5 \cdot 1 + 8 \cdot 2) : 13 = 1{,}615$ и $CuZn_3$ (ε-фаза, гексагональная) с концентрацией электронов $(1 \cdot 1 + 3 \cdot 2) : 4 = 1{,}75$.

Латуни, содержащие не более 20 % Zn, называют *томпаками* (от малайского *tambaga* — медь). Томпаки характеризуются высокой коррозионной стойкостью, прочностью и твердостью, отличаются красивым золотистым оттенком, легко поддаются эмалированию и золочению. Из них изготавливают знаки отличия, фурнитуру, художественные изделия.

Получение латуней прямым сплавлением меди с цинком затруднено из-за большой разницы в их температурах плавления и высокого давления паров цинка, что приводит к значительным потерям металла вследствие испарения. Поэтому для получения латуней вместо чистого цинка используют заранее приготовленные вспомогательные сплавы (*лигатуры*), которые вносят в расплавленную медь.

Бронза — сплав меди с каким-либо другим металлом, за исключением цинка и никеля. Наиболее известны и распространены оловянные бронзы, содержащие около 10 % олова (рис. 7.4). Сплав с 10—15 % олова имеет золотисто-коричневый («бронзовый») цвет. При содержании олова 16—25 % сплав становится бледно-желтым, при 26—33 % олова — светло-серым. При еще большем содержании олова получают так называемую белую бронзу, по цвету напоминающую серебро.

Бронза была известна людям уже за 2 500—2 000 лет до н. э. Олово в рудах часто встречается вместе с медью, поэтому при плавке меди образовывалась не чистая медь, а бронза. Ранние медные плотничные инструменты Ирландии содержат до 1 % Sn. В египетской медной утвари времен XII династии (2 000 лет до н. э.) содержание олова достигает 2 %.

По сравнению с медью бронзы более легкоплавки: чистая медь плавится при температуре 1 083 °С, а сплав, содержащий 8 % олова, — при 980 °С, 22 % олова — при 800 °С. Бронза характеризуется большей твердостью, чем чистые металлы, что позволяло делать из нее не только хозяйственную утварь, но и оружие. Максимальной твердости сплав достигает при содержании олова 27 %, однако при этом он приобретает хрупкость. Наибольшее распространение получил сплав, содержащий 4—6 % олова. Такая бронза пластична и может коваться, поэтому она использовалась для изготовления оружия и различных предметов вплоть до XVIII в., когда была вытеснена чугуном. Но и сейчас она служит важнейшим материалом для отливки колоколов, скульптур и медалей. Совре-

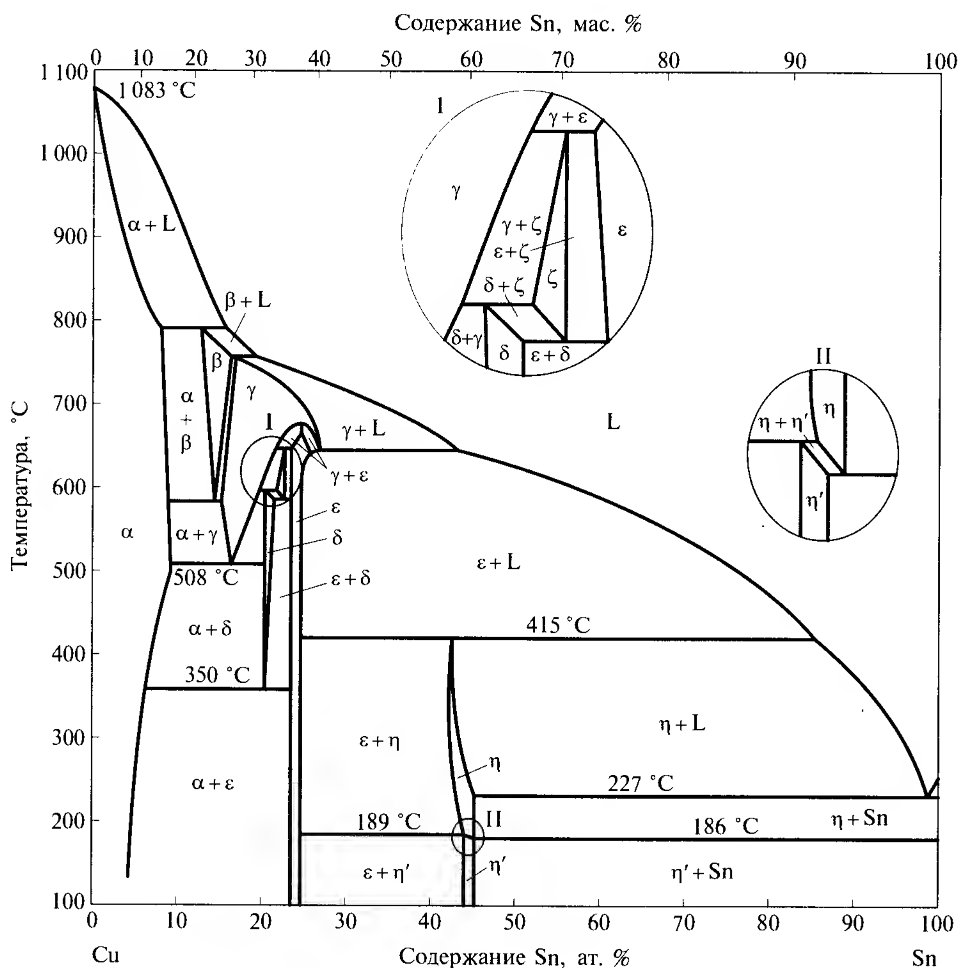


Рис. 7.4. Фазовая диаграмма системы медь — олово:

α-фаза — твердый раствор олова в меди; η-фаза — Cu_6Sn_5 со структурой типа NiAs; фазы Юм-Розери: β-фаза — Cu_5Sn, γ-фаза — $Cu_3Sn(h)$, δ-фаза — $Cu_{41}Sn_{11}$, ε-фаза — Cu_3Sn, ζ-фаза — $Cu_{20}Sn_6$

менная бронза, используемая для художественного литья, содержит 82—89 % меди, 5—7 % олова, 5—7 % цинка, 1—4 % свинца, а также примеси сурьмы, железа, алюминия. В «пушечной бронзе» около 85 % меди, 5 % цинка, 5 % олова и 5 % свинца. Колокольный металл содержит 78—80 % меди и 20—22 % олова. Корабельные винты делают из марганцевой бронзы, содержащей до 30 % марганца. Кремнистая бронза (3—5 % кремния) устойчива к разрыву и используется для изготовления воздушных проводов.

При низком содержании легирующей добавки (не более 4—5 % Sn, 5—7 % Al, 0,2 % Be; см. рис. 7.4) сплав представляет собой твердый раствор легирующего элемента в меди (α-фаза), сохраняющий исходную кристаллическую струк-

туру меди. Это обеспечивает хорошую пластичность материала даже при холодной обработке под давлением.

Если количество вводимых добавок превышает предел их растворимости в твердой меди, происходит выделение кристаллов вторичных фаз. Эти фазы представляют собой твердые растворы на основе интерметаллидов электронного типа. Так, в оловянистых бронзах фазы Юм-Розери образуются при содержании олова менее 30 ат. %: δ-фаза соответствует соединению $Cu_{41}Sn_{11}$ (или $Cu_{31}Sn_8$), β-фаза — соединению Cu_5Sn. Обычно появление кристаллов вторичных фаз приводит к значительному повышению твердости и прочности бронз, но при этом теряется их пластичность. Высокие акустические свойства колокольной бронзы обусловлены интерметаллидом $Cu_{31}Sn_8$, который метастабилен ниже 350 °С. При увеличении концентрации этой фазы сплав становится хрупким.

Помимо оловянистых бронз, в которых основным легирующим элементом служит олово, выпускают прочные сплавы меди с алюминием, бериллием, германием, кадмием, свинцом и некоторыми другими металлами, также называемые бронзами (безоловянистые, специальные бронзы).

Бронзы классифицируют на деформируемые, которые можно обрабатывать давлением в нагретом и холодном виде, и литейные, из которых изделия получают литьем. Деформируемые бронзы, оловянистые и специальные, обладают высокой прочностью и пластичностью, коррозионной стабильностью на воздухе, в речной и морской воде, растворах неокисляющих солей и кислот. Добавки фосфора, цинка и свинца повышают пластичность, упругость и антифрикционные свойства оловянистых бронз. Из таких материалов изготавливают ленты и полосы для пружин и деталей машин, шестеренок зубчатых колес, втулок и прокладок для автомашин и тракторов. Из бронзы, содержащей 3,5—4,0 % олова и 0,2—0,3 % фосфора, делают трубы для химических и теплотехнических аппаратов и приборов. Бронзы с содержанием марганца около 5 % отличаются высокой жаростойкостью. Бронзы с содержанием хрома 0,4—1,0 % обладают электро- и теплопроводностью, близкой к чистой меди, но сильно превосходят ее по прочности при повышенных температурах.

Бериллий добавляют в бронзу в количестве до 2 %. Растворимость бериллия в меди при температуре 860 °С составляет 2,8 %, а с понижением температуры до комнатной снижается до 0,2 %. Это позволяет проводить термообработку бериллиевой бронзы. Сплав, закаленный от 800 °С, выдерживают при 300 °С, что приводит к увеличению упругости и прочности. Бериллиевые бронзы идут на изготовление пружин в часовых механизмах, приборах, а также мембран. Бериллиевые бронзы двухфазны. Они построены на основе твердого раствора бериллия в меди, в котором присутствуют мелкие кристаллы γ-фазы. Главным недостатком этих сплавов является высокая стоимость бериллия и его выгорание при плавке.

Безоловянистые бронзы отличаются высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью. Бронзы, содержащие 5—7 % алюминия, относятся к однофазным сплавам со структурой α-твердого раствора. Алюминиевые бронзы с содержанием алюминия 10 % и выше — двухфазные. Они недостаточно устойчивы к окислению при нагревании, но очень стойки на воздухе и в морской воде.

Мельхиор — медно-никелевый сплав, содержащий 29—33 % никеля. Он обладает высокой коррозионной устойчивостью — не разрушается даже при длительном воздействии водяного пара, морской воды, щелочей. Идет на изготовление столовой посуды, используется в приборостроении.

7.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Все металлы 11-й группы имеют гранецентрированную кубическую решетку (табл. 7.3), благодаря чему способны образовывать между собой твердые растворы замещения. Наличие полностью заселенных *d*-орбиталей приводит к заметному ослаблению ковалентной составляющей химической связи и уменьшению энергии атомизации по сравнению с элементами 10-й группы. В результате понижаются значения температуры и энтальпии плавления и кипения, уменьшается плотность. Чистые медь, серебро и золото характеризуются высокой мягкостью, ковкостью, пластичностью, они легко вытягиваются в проволоку. Один грамм золота можно механически превратить в пластину площадью 1 м^2 и толщиной 230 атомов, а из одного грамма серебра — вытянуть проволоку длиной 165 м и диаметром 20 мкм. Медь, серебро и золото имеют высокую тепло- и электропроводность, однако наличие примесей негативно сказывается на этих свойствах. Так, техническая медь с содержанием кислорода 0,013 %, алюминия 0,024 % и сурьмы 0,55 % проводит электрический ток в три раза хуже, чем чистая медь. Свинец и висмут резко уменьшают пластич-

Таблица 7.3

Свойства простых веществ 11-й группы

Свойство	Cu	Ag	Au
Температура плавления, °С	1 083	961	1 064
Температура кипения, °С	2 570	2 160	2 808
Энтальпия плавления, кДж/моль	13,0	11,3	12,7
Энтальпия испарения, кДж/моль	304,5	255,1	324,4
Энтальпия атомизации, кДж/моль	338,3	284,6	336,1
Энтальпия гидратации, кДж/моль:			
M^+	−581,6	−489,5	−644,3
M^{2+}	−2 120,7	—	—
Плотность*, г/см^3	8,96	10,50	19,32
Электрическое сопротивление*, мкОм · см	1,67	1,59	2,35
Модуль Юнга, ГПа	129,8	82,7	78,5
Стандартный электродный потенциал $E°(M^+/M^0)$, В	+0,520	+0,799	+1,830
Энергия перехода электрона $(n-1)d^{10}ns^1 \rightarrow (n-1)d^9ns^2$, эВ**	1,50	3,72	1,75
Кристаллическая решетка	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая

* При температуре 20 °С.

** *Wang Y. J.*, *Davenport J. W.* — Phys. Rev. A. — 1990. — V. 41. — P. 4690.



Рис. 7.5. Окраска твердых растворов в тройной системе золото—серебро—медь (пунктирными линиями показаны сплавы, содержащие 10 (*1*), 14 (*2*), 18 (*3*) карат золота)

ность металлов. Электропроводность, теплопроводность и оптические свойства металлов обусловлены их зонной структурой, в создание которой вносят вклад *d*-, *s*- и *p*-атомные орбитали металлов. Зона проводимости сформирована *s*- и *p*-орбиталями, ниже нее находится *d*-зона, целиком заполненная электронами. Электроны проводимости обеспечивают низкое удельное сопротивление и высокие значения электро- и теплопроводности.

Различная окраска металлов — розово-красная меди, серебристо-белая серебра и золотисто-желтая золота — обусловлена разной энергией перехода электронов из заполненной *d*-зоны в зону проводимости, т.е. переходами $(n-1)d^{10}ns^1 \rightarrow (n-1)d^9ns^2$ (см. табл. 7.3). Для меди эта энергия соответствует поглощению в зеленой и голубой областях видимого спектра, для золота — в сине-фиолетовой, для серебра — в ближней ультрафиолетовой, что и объясняет появление окраски меди и золота. Легкость переходов между $(n-1)d$- и *ns*-зонами резко уменьшается от меди к серебру, что вызвано значительным ростом атомного радиуса и уменьшением первой энергии ионизации. От серебра к золоту атомный радиус практически не меняется, а заряд ядра и энергия ионизации возрастают — происходит сближение энергий $(n-1)d$- и *ns*-подуровней, переходы между ними вновь становятся возможными. Следствием этого является возникновение окраски. Интересно, что аналогичные переходы с очень низкой вероятностью наблюдаются и у серебра, о чем свидетельствует тот факт, что луч белого света, многократно отраженный от двух параллельных серебряных пластин, приобретает бледно-желтую окраску*. Добавление серебра в золото или в сплав золота с медью (рис. 7.5) приводит к повышению энергетического барьера между *d*-зоной и зоной проводимости;

* *Guerriero A. H., Fasoli H. J., Costa J. L.* // J. Chem. Educ. — 1999. — V. 76. — P. 200.



Рис. 7.6. Частицы в коллоидных растворах золота

это вызывает изменение окраски сплава от желтой или красной до зеленой. Введение 15 % Zn в сплавы Au—Ag—Cu придает им желто-коричневую окраску; сплав 75 % Au, 15 % Ag, 6 % Cu, 4 % Cd — темно-зеленый; 50 % Au, 50 % Cu — красный; 75 % Au, 25 % Fe — синий; 80 % Au, 20 % Al — пурпурный; 75 % Au, 25 % Co — черный*.

Расплавленные золото и серебро способны растворять значительное количество кислорода, который выделяется при затвердевании металлов, часто вызывая их разбрызгивание.

Медь, серебро и золото образуют коллоидные растворы. При восстановлении раствора сульфата меди(II) дитионитом $Na_2S_2O_4$ образуется красный коллоидный раствор, который через некоторое время самопроизвольно коагулирует. Коллоиды серебра и золота гораздо более устойчивы и могут сохраняться десятилетиями. Цвет коллоидных растворов золота в зависимости от размера частиц бывает зеленым, желтым, красным, синим, фиолетовым и даже черным. Коллоидные частицы золота придают красную окраску стеклу (рубиновые стекла). Выпадение красно-фиолетового осадка оловянной кислоты, окрашенной коллоидными частицами золота («кассиев пурпур»), наблюдал А. Кассий в 1685 г. при добавлении разбавленного раствора хлористого олова к сильно разведенному раствору трихлорида золота. Образование этого осадка — чувствительная проба на золото. Восстановление золотохлористоводородной кислоты с образованием коллоидного раствора золота осуществляют различными восстановителями, например лимонной кислотой, а также ультразвуком. Показано, что в коллоидных растворах золота присутствуют частицы двух типов (рис. 7.6): большие тригональные кластеры размером 10—50 нм и кластеры меньшего размера (< 20 нм) в форме десятигранников, напоминающих двояковыпуклую пятиконечную звезду**.

7.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Медь, серебро и золото располагаются в ряду напряжений правее водорода и не вытесняют водород из воды и кислот-неокислителей. Даже медь — наиболее реакционноспособный металл 11-й группы — не вступает в реакцию с водяным паром вплоть до 1 000 °С.

---

* *Cretu C., van der Lingen E.* // Gold Bulletin. — 1999. — V. 32. — P. 115.

** *Duff D. G., Curtis A. C., Edwards P. E.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1987. — V. 26. — P. 676.

Как следует из значений стандартных электродных потенциалов, химическая активность металлов понижается вниз по группе. Для перевода металлов в растворимое состояние используют кислоты-окислители или сильные комплексообразователи, часто также в присутствии окислителя.

Медь легко реагирует как с концентрированной, так и с разбавленной азотной кислотой:



$$Cu + 4HNO_3(\text{конц.}) = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$



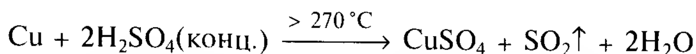
$$3Cu + 8HNO_3(30\,\%) = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

а также с другими кислотами-окислителями:



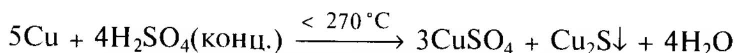
$$6Cu + 12HClO_3 = 5Cu(ClO_3)_2 + CuCl_2 + 6H_2O$$

Реакция с концентрированной серной кислотой энергично протекает лишь при нагревании на песчаной бане:



$$Cu + 2H_2SO_4(\text{конц.}) \xrightarrow{> 270\,^\circ C} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

При более низкой температуре взаимодействие происходит медленно, и в продуктах реакции обнаруживается значительное количество черного осадка сульфида меди(I):



$$5Cu + 4H_2SO_4(\text{конц.}) \xrightarrow{< 270\,^\circ C} 3CuSO_4 + Cu_2S\downarrow + 4H_2O$$

Образование малорастворимых и комплексных соединений приводит к понижению потенциала Cu^+/Cu и увеличению восстановительной активности металла (рис. 7.7). Чем меньше значение произведения растворимости соли и

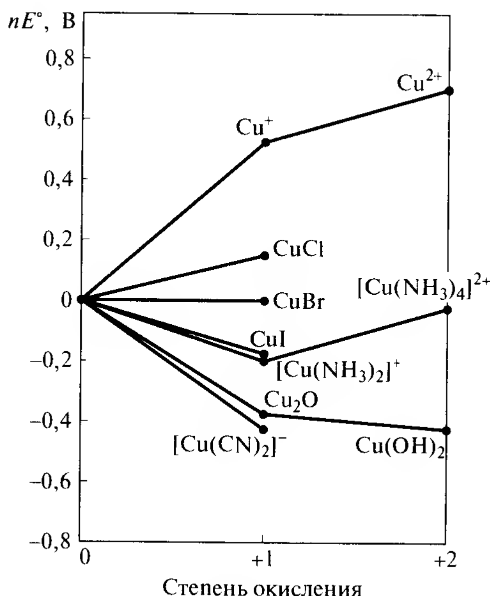
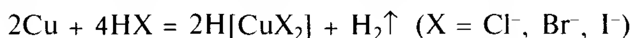
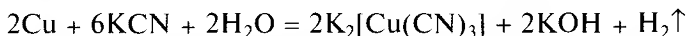


Рис. 7.7. Диаграмма Фроста для комплексных и малорастворимых соединений меди

выше константа устойчивости комплекса, тем существеннее понижение потенциала Cu^+/Cu. Именно этим объясняется растворение меди в водных растворах цианидов, а при pH 0 и в растворах галогенидов щелочных металлов:

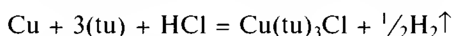


$$2Cu + 4HX = 2H[CuX_2] + H_2\uparrow \quad (X = Cl^-, Br^-, I^-)$$



$$2Cu + 6KCN + 2H_2O = 2K_2[Cu(CN)_3] + 2KOH + H_2\uparrow$$

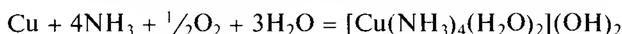
Действительно, в отсутствие кислорода воздуха медь крайне медленно взаимодействует с концентрированной соляной кислотой с выделением водорода, скорость реакции существенно возрастает при облучении ультрафиолетом*. Другим способом служит введение в раствор комплексообразователя, например тиомочевины (tu):



$$Cu + 3(tu) + HCl = Cu(tu)_3Cl + {}^1\!/_2H_2\uparrow$$

Реакция с иодоводородной кислотой протекает и без фотохимической активации вследствие большей устойчивости иодидного комплекса по сравнению с хлоридным.

В присутствии кислорода воздуха медь медленно взаимодействует даже с водным раствором аммиака, о чем свидетельствует появление ярко-синего окрашивания:



$$Cu + 4NH_3 + {}^1\!/_2O_2 + 3H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

На воздухе медь растворяется также в водном растворе нитрата аммония. Раствор постепенно приобретает синий цвет, со временем из него осаждается зеленая основная соль:



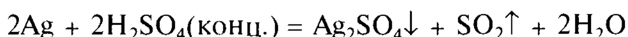
$$5Cu + 4NH_4NO_3 + {}^5\!/_2O_2 + H_2O = [Cu(NH_3)_4(NO_3)_2] + 2Cu_2(OH)_3NO_3\downarrow$$

Серебро взаимодействует с кислотами-окислителями аналогично меди, но с образованием солей серебра(I):



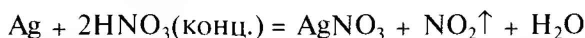
$$6Ag + 6HClO_3 = AgCl\downarrow + 5AgClO_3 + 3H_2O$$

Из-за образования малорастворимого сульфата, препятствующего быстрому растворению металла даже в горячем концентрированном растворе серной кислоты:



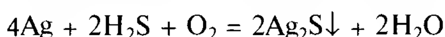
$$2Ag + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = Ag_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

лучшим способом для перевода серебра в раствор служит реакция с концентрированной азотной кислотой:



$$Ag + 2HNO_3(\text{конц.}) = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

Образование малорастворимого сульфида серебра объясняет и потемнение изделий из серебра на влажном воздухе, содержащем соединения серы:

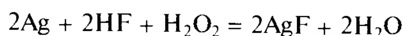


$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S\downarrow + 2H_2O$$

В этом случае из-за низкой растворимости Ag_2S (lg(ПР) = –49,2) стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E°(Ag_2S/Ag)$ = –0,65 В оказывается ниже потенциала $E°(Ag^+/Ag)$ = +0,799 В в отсутствие сероводорода. Образующийся черный налет удаляют либо механически, либо химически — восстановлением водородом в момент выделения путем кипячения изделия с алюминием в содовом растворе. Возможно также использование растворов цианидов, тиосульфата, водного раствора аммиака, динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б). Гораздо бо-

* *Eisel C., Tausch M. W.* // J. Photochem. Photobiol. A. — 1999. — V. 128. — P. 151.

лее высокой реакционной способностью обладает мелкодисперсное серебро, получаемое действием на горячий концентрированный раствор нитрата $AgNO_3$ формиатом аммония. Например, оно легко растворяется в смеси плавиковой кислоты и пероксида водорода:



$$2Ag + 2HF + H_2O_2 = 2AgF + 2H_2O$$

Золото можно назвать наиболее «благородным» металлом. Оно устойчиво к действию азотной и серной кислот, но взаимодействует с царской водкой, селеновой кислотой (см. т. 2, с. 265), смесью соляной кислоты и гипохлорита натрия:



$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

В отличие от меди серебро и золото не реагируют с водным раствором аммиака и галогеноводородными кислотами. Реакция с цианидами протекает лишь в присутствии окислителя — пероксида водорода или кислорода:



$$4M + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[M(CN)_2] + 4NaOH \quad (M = Ag, Au)$$

Так благородные металлы отделяют от пустой породы и примесей других металлов. При нагревании золото также реагирует с полисульфидами и тиосульфатами щелочных металлов с образованием тиосолей, с раствором хлорного железа.

Препаративно золото переводят в раствор либо взаимодействием с царской водкой, либо окислением хлором в концентрированной соляной кислоте:



$$2Au + 2HCl + 3Cl_2 = 2H[AuCl_4]$$

Недавно показано, что хлорирование металла наиболее эффективно проводить в ацетонитриле в присутствии хлорида триметиламмония*. Другими удобными реагентами для растворения золота служат горячие растворы иода и иодида калия в метаноле или ацетоне.

Медь, серебро и золото не взаимодействуют с щелочами, что позволяет использовать, в частности, серебряные тигли (но не платиновые!!!) для щелочного плавления.

Химическая активность металлов ослабевает вниз по группе настолько, что золото по инертности превосходит платиновые металлы. Реакция с кислородом возможна только для меди, которая при прокаливании в пламени горелки покрывается черным налетом оксида CuO.

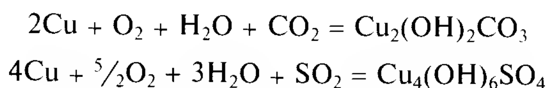
Показано, что окисление поверхности металла при комнатной температуре начинается с образования тончайшего слоя низших оксидов, например Cu_8O и $Cu_{64}O$**, однако при толщине оксидной пленки более 40 нм диффузия кислорода к поверхности меди затрудняется и происходит окисление низшего оксида до CuO. Реакция протекает быстро при температуре выше 300 °C. Частичное окисление поверхностного слоя металла происходит и при его плавлении на воздухе, образующийся при этом оксид Cu_2O растворяется в расплаве, понижая температуру плавления металла на 20 °C по сравнению с измеренной в инертной атмосфере.

---

* *Nakao Y.* // Chem. Commun. — 1992. — P. 426.

** *Guan R., Hashimoto H., Kuo K. H.* // Acta Cryst. B. — 1985. — V. 41. — P. 219.

При длительном хранении на воздухе медные изделия покрываются зеленым налетом, представляющим собой смесь осно́вных карбонатов и сульфатов:



$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = Cu_2(OH)_2CO_3$$

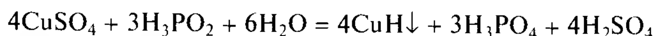
$$4Cu + {}^5\!/_2O_2 + 3H_2O + SO_2 = Cu_4(OH)_6SO_4$$

Серебро и золото не вступают в реакцию с кислородом даже при высоких температурах, однако в виде тонких пленок могут быть окислены кислородной плазмой или озоном при облучении ультрафиолетом.

Галогенирование приводит к образованию соединений золота(III), меди(II) (за исключением иодида) и серебра(I). С золотом наиболее энергично реагирует бром — реакция протекает уже при комнатной температуре и сопровождается нагреванием смеси. Реакция меди с сероводородом выше 400 °С приводит к сульфиду меди(I), а ниже этой температуры — к смеси Cu_2S и CuS; с фосфором медь дает фосфиды Cu_3P, CuP_2, Cu_2P_7, серебро — AgP_2, Ag_3P_{11}, золото — AuP_3, Au_2P_3*. При нагревании серебро реагирует с серой, превращаясь в сульфид Ag_2S. С серой золото не взаимодействует, хотя с теллуром образует теллурид $AuTe_2$.

С водородом, азотом и углеродом металлы группы меди непосредственно не реагируют даже при нагревании. Гидриды, нитриды и карбиды получают косвенными путями. Все эти соединения неустойчивы.

Красно-коричневый осадок гидрида CuH_x переменного состава (x = 0,65—0,97) получен при восстановлении водного раствора сульфата меди(II) фосфорноватистой кислотой:



$$4CuSO_4 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = 4CuH\downarrow + 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4$$

Гидрид CuH_x имеет структуру вюрцита с расстоянием Cu···Cu (0,289 нм) бо́льшим, чем в металле (0,256 нм). Он загрязнен медью, оксидом меди(I), а также содержит воду. При нагревании до 100 °С гидрид разлагается со взрывом.

Имеются сведения о существовании неустойчивого гидрида золота AuH_3, образующегося по реакции между Au_2Cl_6 и LiH в эфире при температуре −120 °С. При нагревании до комнатной температуры вещество разлагается. Молекулы AuH зафиксированы в пара́х золота в атмосфере водорода при температуре 1 400 °С.

Темно-зеленый нитрид меди(I) Cu_3N получают действием аммиака на фторид меди(II) при 280 °С. При температуре 400 °С вещество самопроизвольно разлагается в вакууме, иногда со взрывом. Соляная кислота вызывает его диспропорционирование:



$$2Cu_3N + 8HCl = 3CuCl_2 + 3Cu + 2NH_4Cl$$

Еще менее устойчив нитрид серебра Ag_3N («гремучее серебро»), образующийся в виде черного хлопьевидного осадка при смешивании концентрированного аммиачного раствора хлорида серебра с щелочью или при взаимодействии влажного оксида серебра с крепким раствором аммиака. Нитрид серебра реагирует с разбавленными кислотами, а при соприкосновении с твердыми предметами разлагается со взрывом даже во влажном состоянии. Соли серебра следует с большой осторожностью вводить в реакции с аммиаком и щелочами!

Карбиды M_2C_2, или ацетилениды, в сухом виде также взрывоопасны; их синтезируют, пропуская ацетилен C_2H_2 через аммиачные растворы хлоридов меди(I) и сере-

---

* *Moeller M. H., Jeitschko W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1982. — Bd. 491. — S. 225.

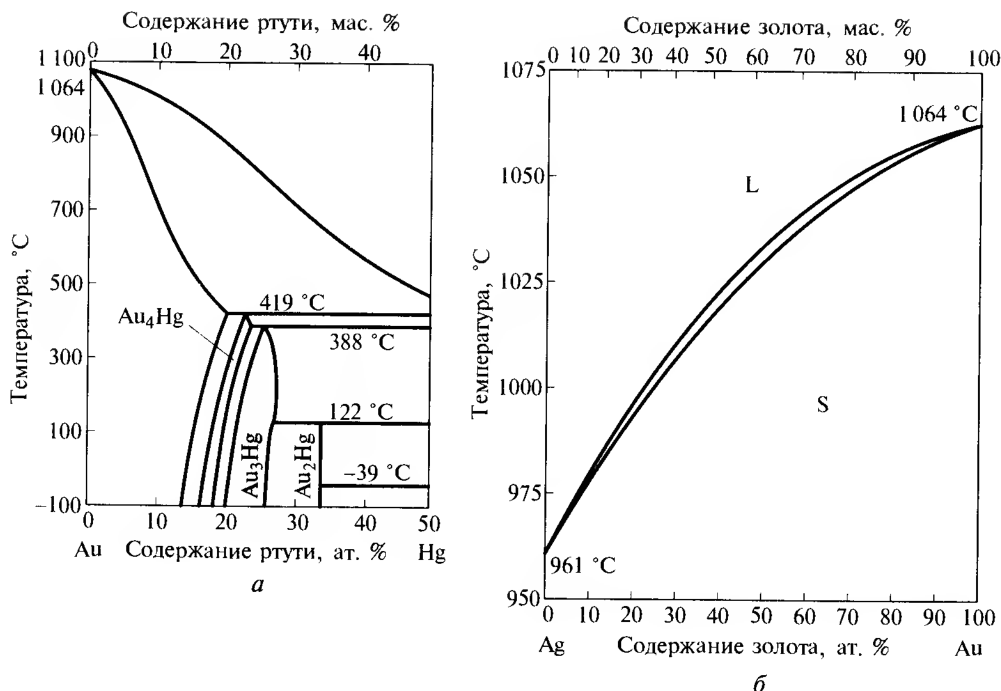


Рис. 7.8. Фазовая диаграмма системы золото—ртуть (*а*), серебро—золото (*б*)

бра(I) или тиосульфатный комплекс золота(I). Получены также смешанные золото-медные комплексы с алкинами, в которых лиганды образуют как σ-, так и π-связи*.

С металлами медь, серебро и золото образуют интерметаллиды, например CuZn, Cu_5Sn, Cu_3Al. В прошлом для выделения золота из золотоносного песка важную роль играли амальгамы (рис. 7.8), представляющие собой интерметаллиды Au_3Hg (температура плавления 421 °С), AuHg (124 °С), $AuHg_3$ (310 °С). Амальгамы серебра, например Ag_4Hg_3 (температура плавления 276 °С), Ag_5Hg_8 (127 °С), образуются при установке амальгамных пломб.

7.5. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 11-Й ГРУППЫ

Оксиды элементов 11-й группы (табл. 7.4) в одинаковых степенях окисления имеют сходное строение. Кислотные свойства усиливаются с повышением степени окисления, однако кислотно-осно́вные реакции часто усложнены окислительно-восстановительными превращениями и образованием ацидокомплексов. В целом устойчивость связи элемент—кислород максимальна в случае меди и резко понижается при переходе к серебру и золоту.

Существование низшего оксида серебра Ag_6O_2 со связями металл—металл внутри октаэдрических кластеров $[Ag_6]^{4+}$ доказывает возможность взаимодействия двух атомов металлов с полностью заселенными *d*-оболочками. Это становится возможным благо-

---

* *De la Riva H., Nieuwhuyzen M., Fierro C. M. et al.* // Inorg. Chem. — 2006. — V. 45. — P. 1418.

Таблица 7.4

Оксиды элементов 11-й группы[*1]

Оксид	Окраска	Температура плавления, °С	Кристаллическая структура	Продукты взаимодействия	
				с HCl	с K_2O
Cu_2O	Красная	1 230	Типа антифлюорита	CuCl $H[CuCl_2]$	$K_4Cu_4O_4$ K_3CuO_2
Ag_2O	Темно-коричневая	300*2	То же	AgCl	$K_4Ag_4O_4$ K_3AgO_2
Au_2O	Серо-фиолетовая	200*2	»	AuCl $H[AuCl_2]$	$K_4Au_4O_4$
CuO	Черная	> 800*2	Искаженная типа PtS (квадраты $[CuO_4]$)	$CuCl_2$	K_2CuO_2
AgO	Темно-серая	> 100*2	$Ag_2^{+1}Ag_2^{+3}O_4$ (квадраты $[AgO_4]$)	AgCl + Cl_2	$K_4Ag_4O_4 + O_2$
Ag_3O_4	Черная*3	20*2	$Ag_2^{+3}Ag^{+2}O_4$ (квадраты $[AgO_4]$)	AgCl + Cl_2	$K_4Ag_4O_4 + O_2$
Cu_2O_3	Красная	Нет свед.	Нет свед.	$CuCl_2 + Cl_2$	$KCuO_2$
Ag_2O_3	Черная*4	»	Сетка из квадратов $[AgO_4]$	AgCl + Cl_2	$K_4Ag_4O_4 + O_2$
Au_2O_3	Бурая	155*2	Сетка из квадратов $[AuO_4]$	$AuCl_3$ $H[AuCl_4]$	$KAuO_2$

*1 Известны также субоксиды меди Cu_8O, $Cu_{64}O$ (см. с. 178) и смешанный оксид Cu_4O_3 ($Cu_2^{+1}Cu_2^{+2}O_3$), встречающийся в природе в виде минерала парамелаконита, субоксид Ag_6O_2 (см.: *Beesk W., Jones P.G., Rumpel H.* // Chem. Commun. — 1981. — P. 664), образующийся при нагревании AgO в серебряной трубке при температуре 80 °С и давлении 4 кбар, высший оксид меди CuO_2 (см.: *Jensen A.F., Larsen F.K., Iversen B.B.* // Acta Cryst. B. — 1997. — V. 53. — P. 113).

*2 С разложением.

*3 *Standke B., Jansen M.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1986. — V. 25. — P. 77.

*4 *Standke B., Jansen M.* // Angew Chem. Int. Ed. — 1985. — V. 24. — P. 118.

даря тому, что вакантные 5*s*-орбитали серебра имеют энергию, близкую к 4*d*-орбиталям, что облегчает переходы между ними. В последние годы химия серебра в низших степенях окисления интенсивно развивается: помимо оксида были синтезированы Ag_5SiO_4, Ag_5GeO_4, Ag_2F, $Ag_6Ge_{10}P_{12}$, $Ag_{13}OsO_6$*. Силикат Ag_5SiO_4, например, получен окислением кислородом смеси серебра и оксида кремния(IV) при температуре 350 °С и высоком давлении кислорода. Вещество также содержит октаэдрические кластеры и имеет строение $[Ag_6]^{4+}(Ag^+)_4(SiO_4^{4-})_2$**.

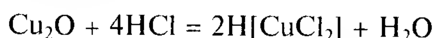
Оксиды M_2O. Оксиды состава M_2O кристаллизуются в структуре типа антифлюорита, где атом кислорода находится в тетраэдре из четырех атомов металла, каждый из которых образует две связи M—O.

* *Ahlert S., Klein W., Jepsen O.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2003. — V. 42. — P. 4322.

** *Linke C., Jansen M.* // Inorg. Chem. — 1994. — V. 33. — P. 2614.

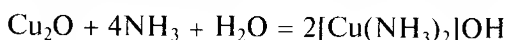
Термическая устойчивость оксидов понижается вниз по группе, причем оксиды серебра(I) и золота(I) разлагаются уже при слабом нагревании. Оксид золота(I) является эндотермическим соединением — энтальпия его образования больше нуля.

Для этих соединений характерны осно́вные свойства — они взаимодействуют с соляной кислотой с образованием хлоридов, а с избытком хлорид-ионов — хлоридных комплексов:

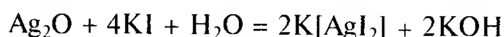


$$Cu_2O + 4HCl = 2H[CuCl_2] + H_2O$$

Также они переходят в раствор под действием других лигандов, дающих прочные комплексы с катионами, имеющими d^{10}-конфигурацию:

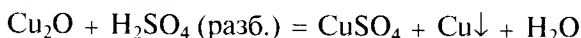


$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]OH$$



$$Ag_2O + 4KI + H_2O = 2K[AgI_2] + 2KOH$$

Степень окисления +1 наиболее устойчива только для серебра, поэтому растворение оксида Ag_2O в кислотах-окислителях не приводит к окислительно-восстановительным превращениям. Оксид меди(I) в этих условиях диспропорционирует или окисляется до солей меди(II):



$$Cu_2O + H_2SO_4\,(\text{разб.}) = CuSO_4 + Cu\downarrow + H_2O$$

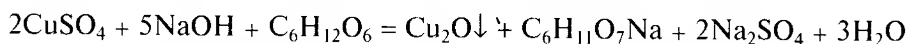


$$Cu_2O + 6HNO_3(\text{конц.}) = 2Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 3H_2O$$

а оксид золота(I) превращается в ацидокомплексы золота(III).

Амфотерный характер оксидов проявляется при их сплавлении с оксидами щелочных металлов.

Оксид меди Cu_2O получают восстановлением солей меди(II):

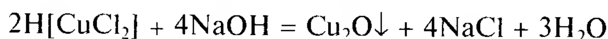


$$2CuSO_4 + 5NaOH + C_6H_{12}O_6 = Cu_2O\downarrow + C_6H_{11}O_7Na + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$



$$4CuSO_4 + 8NaOH + N_2H_4 = 2Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 4Na_2SO_4 + 6H_2O$$

или действием щелочи на хлоридные комплексы меди(I):



$$2H[CuCl_2] + 4NaOH = Cu_2O\downarrow + 4NaCl + 3H_2O$$

Из раствора выделяется мелкодисперсный порошок желтого цвета, который ранее считали гидроксидом меди(I). Со временем (быстрее — при нагревании) частицы оксида меди(I) укрупняются, становясь оранжево-красными. Синтез оксидов серебра(I) и золота(I) осуществляют аналогично из растворов солей серебра(I) и хлоридных комплексов золота(I).

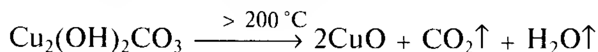
Оксиды серебра(I) и золота(I) — более сильные окислители, чем оксид меди(I). Так, оксид Ag_2O восстанавливается водородом уже при температуре 100 °С, а пероксид водорода превращает его в серебро даже при комнатной температуре:



$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag\downarrow + H_2O + O_2\uparrow$$

Оксиды MO. Из оксидов MO наиболее устойчив оксид меди(II) CuO — черное кристаллическое вещество, которое под давлением кислорода плавит-

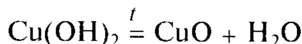
ся выше 1300 °С. Его получают окислением порошка меди на воздухе, разложением осно́вного карбоната, нитрата или гидроксида меди(II):



$$Cu_2(OH)_2CO_3 \xrightarrow{>200\,°C} 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

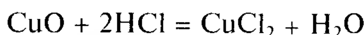


$$2Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O \overset{t}{=} 2CuO + 4NO_2 + O_2 + 6H_2O$$



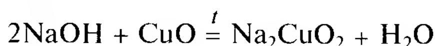
$$Cu(OH)_2 \overset{t}{=} CuO + H_2O$$

Преимущественно осно́вный характер этого оксида проявляется в легкости растворения в кислотах:



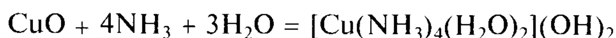
$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

а слабые амфотерные свойства могут быть проиллюстрированы лишь реакциями сплавления с щелочами:



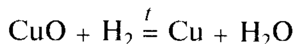
$$2NaOH + CuO \overset{t}{=} Na_2CuO_2 + H_2O$$

В водном растворе аммиака оксид меди(II) растворяется с образованием темно-синего аммиаката:

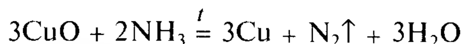


$$CuO + 4NH_3 + 3H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

При сильном прокаливании оксид меди(II) теряет кислород, превращаясь в оксид меди(I). Таким образом, оксид меди(II) проявляет свойства окислителя: нагретый до красного каления в смеси с органическим веществом, он окисляет содержащийся в нем углерод до углекислого газа, а водород связывает в воду — это раньше использовали в органическом анализе. Водород, углерод, монооксид углерода и аммиак при нагревании легко восстанавливают его до меди:

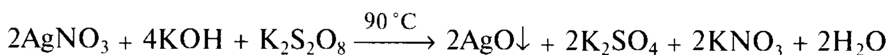


$$CuO + H_2 \overset{t}{=} Cu + H_2O$$



$$3CuO + 2NH_3 \overset{t}{=} 3Cu + N_2\uparrow + 3H_2O$$

Черный осадок AgO образуется при окислении солей серебра(I) в щелочной среде пероксодисульфатом или перманганатом калия, взятом в избытке:



$$2AgNO_3 + 4KOH + K_2S_2O_8 \xrightarrow{90\,°C} 2AgO\downarrow + 2K_2SO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O$$

Диамагнетизм соединения свидетельствует об отсутствии в нем ионов серебра(II). Действительно, изучение кристаллической структуры показало, что в нем содержатся атомы серебра в двух степенях окисления +1 и +3. Таким образом, формулу вещества правильнее записывать в виде $Ag^{+1}Ag^{+3}O_2$. Ионы Ag^{3+} находятся в центре плоских квадратов, образованных атомами кислорода, а ионы Ag^{+} имеют линейную геометрию с координационным числом 2. Они могут быть разделены при обработке соединения раствором периодата калия, связывающего серебро(III) в устойчивый периодатный комплекс:

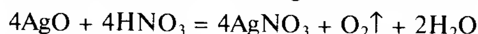


$$4AgO + 6KOH + 4KIO_4 = 2K_5H_2[Ag(IO_6)_2] + Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Рис. 7.9. Топологическая связь между структурами оксидов CuO, AgO, PdO

Интересно, что оксиды CuO и AgO, несмотря на различие в степенях окисления атомов металла и в свойствах, имеют структуры, топологически связанные друг с другом и со структурой оксида палладия(II) (рис. 7.9). Так, поворотом каждого второго квадрата $[MO_4]$ на 90° структура CuO преобразуется в структуру AgO. В результате поворота два атома кислорода, занимающие вершины в квадрате $[MO_4]$, оказываются настолько удаленными от атома металла, что утрачивают с ним связь, т.е. приобретают линейную координацию с координационным числом 2. Путем кристаллографического сдвига из структуры CuO может быть получена структура PdO*.

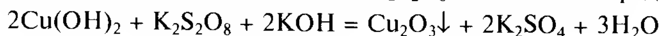
Благодаря присутствию ионов Ag^{3+} оксид AgO является сильным окислителем:



$$4AgO + 4HNO_3 = 4AgNO_3 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Оксиды серебра Ag_2O_3 и Ag_3O_4 получают анодным окислением солей серебра(I), например $AgClO_4$. Ранее приводились сообщения о синтезе темно-зеленого оксида AuO, предположительно имеющего строение, аналогичное оксиду серебра. В современных публикациях сведения об этом соединении отсутствуют.

Гранатово-красный Cu_2O_3 синтезируют окислением гидроксида меди $Cu(OH)_2$ гипохлоритом NaClO или пероксодисульфатом $K_2S_2O_8$ в щелочной среде:



$$2Cu(OH)_2 + K_2S_2O_8 + 2KOH = Cu_2O_3\downarrow + 2K_2SO_4 + 3H_2O$$

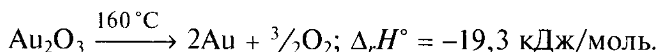
Строение этого вещества неизвестно**.

---

* *Brese N. E., O'Keeffe M.* // J. Solid State Chem. — 1990. — V. 89. — P. 184.

** *Burdett J. K., Sevov S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — V. 117. — P. 12788; *Попова Т. В., Аксенова Н. В.* // Коорд. химия. — 2003. — Т. 29. — С. 803.

Среди оксидов в степени окисления +3 наиболее устойчив коричневый оксид золота Au_2O_3, его получают осторожным обезвоживанием гидроксида золота(III) при 100 °C, поскольку при более высокой температуре вещество разлагается*:



$$Au_2O_3 \xrightarrow{160\,°C} 2Au + {}^3/_2O_2;\ \Delta_rH° = -19{,}3\ \text{кДж/моль}.$$

Устойчивость высших оксидов металлов 11-й группы, таким образом, возрастает в ряду Cu—Ag—Au, что связано с усилением перекрывания *p*-орбиталей кислорода и *d*-орбиталей металла (p_π—d_π-перекрывание). Связь Au—O упрочняется также благодаря релятивистскому эффекту. Повысить устойчивость кислородных соединений меди(III) и серебра(III) удается введением щелочного металла, например калия. Это приводит к переносу заряда от калия к кислороду, что усиливает взаимодействие с кислородом атомов меди и серебра. Купраты(III) M^ICuO_2 описаны в подразд. 7.6.

---

* *Tasi H., Hu E., Perng K.* // Surface Science. — 2003. — V. 537. — P. L447.

Диаграммы Пурбе металлов 11-й группы

Относительную термодинамическую стабильность оксидов и гидроксидов элементов 11-й группы в разных степенях окисления удобно представить графически в виде диаграмм Пурбе (см. т. 1, с. 67). На диаграммах Пурбе (рис. 7.10) указаны области значений pH и потенциалов *E*, при которых устойчива та или иная форма. Рассмотрим построение диаграммы *E* — pH для соединений меди. В реакции восстановления



$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Cu^0(\text{тв.});\ E° = 0{,}34\ \text{В}$$

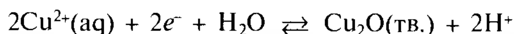
не участвуют ионы H^+, поэтому ее потенциал не зависит от pH; на рис. 7.10, *а* она представлена горизонтальной линией *1*. Эта линия соответствует границе сосуществования Cu(тв.) и Cu^{2+}(aq). При pH ≥ 5 ионы меди(II) осаждаются в виде гидроксида $Cu(OH)_2$(тв.):



$$Cu^{2+}(aq) + 2H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2(\text{тв.}) + 2H^+(aq)$$

Эта реакция не является окислительно-восстановительной. Она не зависит от величины *E*°, поэтому представлена вертикальной линией *2*, разграничивающей области существования ионов Cu^{2+}(aq) и гидроксида $Cu(OH)_2$(тв.): при низких значениях pH существуют ионы Cu^{2+}(aq), а при высоких — $Cu(OH)_2$(тв.).

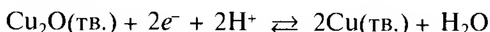
При повышении pH раствора и понижении потенциала *E* в присутствии восстановителя возможно протекание окислительно-восстановительных процессов:



$$2Cu^{2+}(aq) + 2e^- + H_2O \rightleftarrows Cu_2O(\text{тв.}) + 2H^+$$



$$2Cu(OH)_2(\text{тв.}) + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows Cu_2O(\text{тв.}) + 3H_2O$$



$$Cu_2O(\text{тв.}) + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows 2Cu(\text{тв.}) + H_2O$$

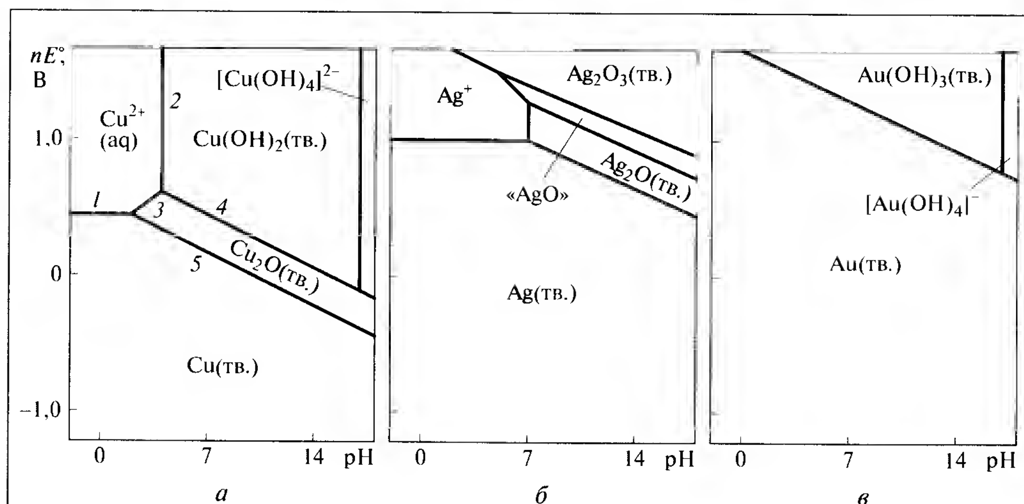


Рис. 7.10. Диаграммы Пурбе для меди (*а*), серебра (*б*) и золота (*в*)

На рис. 7.10 эти процессы представлены линиями *3—5* соответственно. Стандартный электродный потенциал реакций согласно уравнению Нернста линейно зависит от pH, поэтому линии *3—5* оказываются наклонными.

Рисунок 7.10, *а* показывает, что в областях *E* — pH, ограниченных линиями *1—3—2*, *2—4*, *4—3—5*, *1—5*, устойчивыми оказываются Cu^{2+}, $Cu(OH)_2$, Cu_2O и Cu соответственно.

В кислых растворах при pH < 7 в присутствии окислителей (кислорода) существуют ионы Ag^+ и Cu^{2+}. При увеличении pH в зависимости от значения потенциала *E* ионы Cu^{2+} осаждаются в виде гидроксида $Cu(OH)_2$, а ионы Ag^+— в виде оксида Ag_2O.

Простые аквакатионы золота в растворе не существуют. Наиболее устойчивую форму золота(III) представляет малорастворимый гидроксид $Au(OH)_3$, который в сильнощелочных средах образует тетрагидроксоаурат-ионы $[Au(OH)_4]^-$.

7.6. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 11-Й ГРУППЫ

Химия кислородных соединений металлов 11-й группы определяется степенью окисления элемента, т.е. степенью заполнения *d*-подуровня, а также размером иона, его окислительно-восстановительными свойствами. Химия водных растворов, устойчивых на воздухе в отсутствие восстановителей и анионов-комплексообразователей, представлена соединениями меди(II), серебра(I) и золота(III).

Соединения элементов в степени окисления +1

В степени окисления +I элементы группы меди имеют электронную конфигурацию d^{10}, что соответствует целиком заполненному *d*-подуровню. Таким образом, соединения меди(I), серебра(I) и золота(I) не имеют энергетиче-

ского выигрыша, связанного со стабилизацией в кристаллическом поле, независимо от геометрии частицы. В этом состоит существенное отличие этих соединений от аналогичных им соединений переходных металлов предшествующих групп. Геометрия координационного окружения ионов M^+ в значительной степени определяется взаимным отталкиванием лигандов, что обусловливает низкие координационные числа 2, 3 и 4, которым соответствует линейная, треугольная и тетраэдрическая форма ионов и молекул. Невозможность *d*—*d*-переходов объясняет отсутствие окраски, которая может быть вызвана лишь переносом заряда от аниона к катиону (Cu_2O, Cu_2S, Ag_2S).

Степень окисления +1 является промежуточной для всех трех элементов, что позволяет предположить возможность диспропорционирования. Оно наиболее типично для соединений золота(I) и меди(I) и совсем не характерно для серебра(I), для которого данная степень окисления наиболее устойчива в растворах.

Соединения меди(I). Соединения Cu(I) образуются при восстановлении меди(II) гидразином, хлоридом олова(II), сернистым газом, иодид- и цианид-ионами. Равновесие диспропорционирования



$$2Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu$$

в газовой фазе сильно смещено влево — в сторону катионов меди(I). В кристаллах и в растворе на значение константы существенное влияние оказывают молекулы растворителя и анионы. Так, в водном растворе в отсутствие комплексообразователей равновесие смещается вправо благодаря тому, что энергия гидратации ионов Cu^{2+} (2 121 кДж/моль) более чем втрое превышает энергию гидратации ионов Cu^+ (582 кДж/моль). Это объясняется существенной разницей в ионных радиусах и зарядах ионов. В менее донорных растворителях, например ацетоне, преобладают ионы меди(I). Смещению равновесия влево способствует также ацетонитрил, образующий с ионом меди(I) прочные сольваты. Стабилизацию степени окисления +1 вызывают лиганды, способные образовывать линейные или треугольные комплексы, такие как галогенид-ионы, молекулы аммиака.

Наиболее устойчивы комплексы, в которых ионы меди(I) связаны в бесконечные цепи или плоские слои линейными полидентатными анионами. Примером служит дицианокупрат(I) $[Cu(CN)_2]^-$, построенный из бесконечных плоских зигзагообразных цепей, образованных соединенными друг с другом плоскотреугольными фрагментами $[Cu(CN)_3]$ (рис. 7.11). Расположение

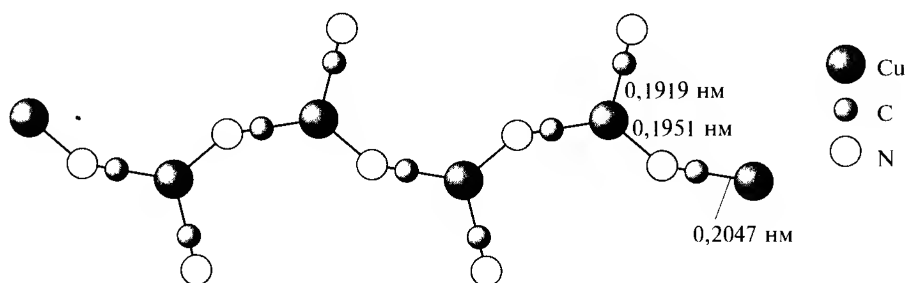
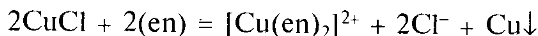


Рис. 7.11. Строение аниона $[Cu(CN)_2]^-$

атомов меди и цианидных групп в одной плоскости указывает на частичное перекрывание заполненных *d*-орбиталей атомов меди и вакантных разрыхляющих π-орбиталей цианид-ионов.

Ионы меди(I) благодаря предпочтению к линейной геометрии оказываются неустойчивыми в окружении хелатирующих лигандов, не способных выполнять роль линейных мостиков, таких как этилендиамин или ацетилацетон (табл. 7.5). В то же время соединения меди(II) с этими лигандами благодаря хелатному эффекту необычайно устойчивы. Именно поэтому они смещают равновесие диспропорционирования вправо. Так, при добавлении к соли меди(I) этилендиамина образуется синий раствор комплекса меди(II) и выпадает осадок меди:

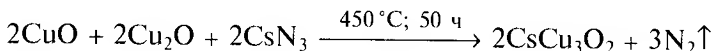


$$2CuCl + 2(en) = [Cu(en)_2]^{2+} + 2Cl^- + Cu\downarrow$$

Таким образом, медь(I) может быть стабилизирована в комплексах с иодидными, цианидными и тиоцианатными лигандами, а также в форме мало растворимых в воде оксида Cu_2O, сульфида Cu_2S, галогенидов, особенно иодида CuI. В то же время хелатирующие лиганды и анионы кислородсодержащих кислот отдают предпочтение ионам меди(II). Аквакомплексы меди(I) существуют в водном растворе лишь в концентрации менее 0,01 моль/л, которая отвечает равновесию диспропорционирования. Более крепкие растворы могут быть получены восстановлением солей меди(II) ионами ванадия(II) или хрома(II), однако в течение нескольких часов концентрация ионов Cu^+ понижается до равновесной (10^{-2} моль/л) вследствие диспропорционирования.

Попытки осаждения гидроксида меди(I), как указывалось ранее, приводят к образованию мелкодисперсной формы оксида Cu_2O. Гипотетическое основание CuOH слабоамфотерное, с заметным преобладанием осно́вных свойств.

Купраты(I) получают сплавлением оксида меди(I) с оксидом или азидом щелочного металла. В некоторых случаях используют смесь оксидов меди(I) и меди(II):



$$2CuO + 2Cu_2O + 2CsN_3 \xrightarrow{450\,°C;\ 50\ ч} 2CsCu_3O_2 + 3N_2\uparrow$$

Таблица 7.5

Константы равновесия ($K_{равн}$) реакции диспропорционирования меди(I): $2Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu^0$ в присутствии различных лигандов и константы устойчивости ($K_{уст}$) комплексов меди(I), (II)

Лиганд (L)	$K_{равн}$	$\lg K_{уст}(CuL_2)$		Лиганд (L)	$K_{равн}$	$\lg K_{уст}(CuL_2)$	
		Cu(I)	Cu(II)			Cu(I)	Cu(II)
H_2O	10^6	—	—	Br^-	10^{-6}	5,92	–0,30
NH_3	$2 \cdot 10^{-2}$	10,86	7,33	I^-	Нет свед.	8,85	Нет свед.
en*	10^5	10,79	20,13	CN^-	»	24,0	»
Cl^-	10^{-6}	5,35	–0,57	SCN^-	10^{-9}	9,90**	5,19**

* Для пентаметилендиамина $NH_2(CH_2)_5NH_2$, не способного образовывать хелатные циклы по стерическим причинам, $K_{равн} = 3 \cdot 10^{-2}$.

** Приведено значение $\lg K_{уст}(CuL_3)$.

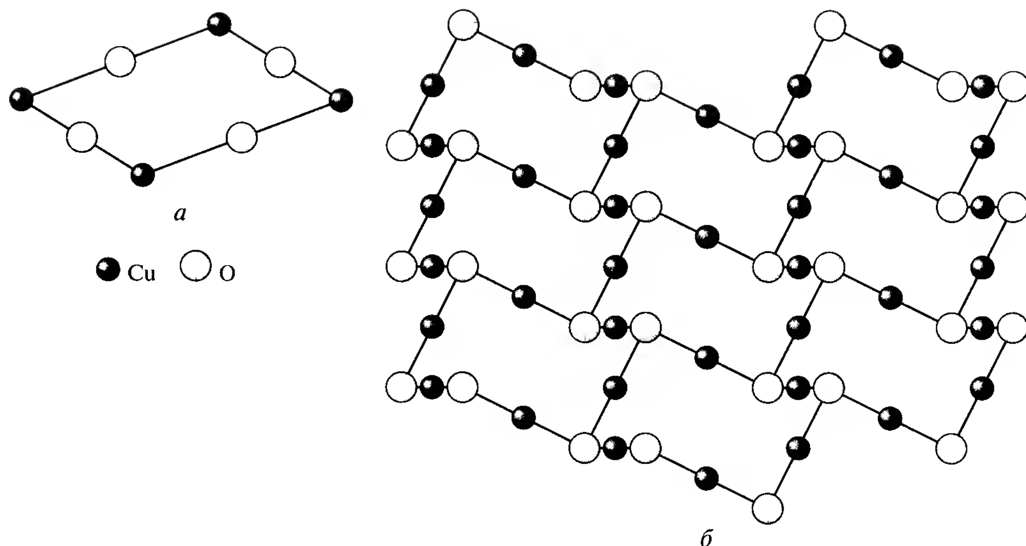
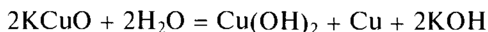


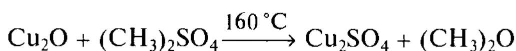
Рис. 7.12. Строение купратов меди(I):
а — анион $[Cu_4O_4]^{4-}$ в структуре KCuO; *б* — фрагмент слоя $[Cu_3O_2]_n^{n-}$ в структуре $CsCu_3O_2$

Купраты состава MCuO содержат плоские циклические анионы $[Cu_4O_4]^{4-}$ (рис. 7.12), соли M_3CuO_2 — линейные анионы $[O—Cu—O]^{3-}$, $M_3Cu_5O_4$ — спирали из цепей вида —O—Cu—O—, MCu_3O_2 — слои из конденсированных циклов $[Cu_6O_6]$*. В водных растворах они диспропорционируют:



$$2KCuO + 2H_2O = Cu(OH)_2 + Cu + 2KOH$$

Из солей оксокислот наиболее известен бесцветный сульфат Cu_2SO_4, который удобно синтезировать взаимодействием меди с безводной серной кислотой или нагреванием оксида меди(I) с диметилсульфатом:



$$Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{160\,°C} Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$$

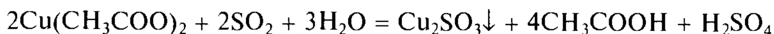
Выделяющийся сульфат меди(I) устойчив лишь в сухой атмосфере, при нагревании или под действием воды диспропорционирует:



$$Cu_2SO_4 = Cu\downarrow + CuSO_4$$

кислородом воздуха окисляется до смеси оксида и сульфата меди(II).

Перламутрово-белый кристаллический осадок сульфита меди(I), называемый солью Этара, выпадает при пропускании сернистого газа через кипящий раствор ацетата меди(II):



$$2Cu(CH_3COO)_2 + 2SO_2 + 3H_2O = Cu_2SO_3\downarrow + 4CH_3COOH + H_2SO_4$$

При сливании растворов сульфата меди(II) и сульфита натрия выпадает желто-оранжевый осадок соли Шевреля $Cu_3(SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, содержащий медь сразу в двух степенях окисления: $Cu^{+2}(Cu^{+1}SO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Сухая соль устойчива на воздухе, а влажная постепенно окисляется, превращаясь в оксосульфат меди(II). При нагревании без до-

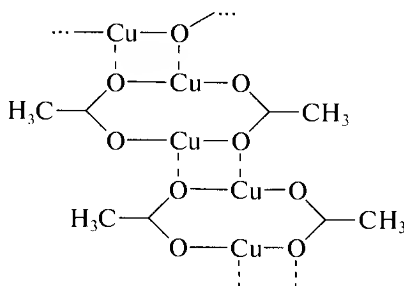
* *Sofin M., Peters E. M., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2003. — Bd. 629. — S. 2435.

ступа воздуха она превращается в смесь оксида меди(I) и сульфата меди(II). Известны также комплексные сульфиты меди(I), например $Na_3[Cu(SO_3)_2]$*.

Нитрат меди(I) не описан, однако может быть выделен в виде комплекса с тиомочевиной $Cu_4(tu)_9(NO_3)_4$. Темно-коричневый смешанный фосфат меди(I, II) $Cu^{+1}Cu^{+2}PO_4$ получен по реакции между Cu_2O, CuO и P_2O_5 при температуре 500 °C в запаянной ампуле. В нем реализуется три типа координации меди: квадратно-пирамидальная $[Cu^{+2}O_5]$, октаэдрическая $[Cu^{+2}O_6]$ и линейная $[Cu^{+1}O_2]$**.

Ацетат меди(I) $CuCH_3COO$ выделяется при действии уксусной кислотой на раствор оксида меди(I) в насыщенном растворе ацетата аммония. Синтез проводят в инертной атмосфере. Другой способ получения заключается в сопропорционировании ацетата меди(II) и меди в пиридине или ацетонитриле, смещающих вправо равновесие $Cu(II) + Cu \rightleftarrows 2Cu(I)$ благодаря сольватированию ионов меди(I).

Ацетат $CuCH_3COO$ имеет полимерное строение с мостиковыми η_2-ацетатными группами:

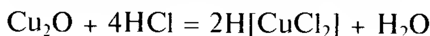


В воде ацетат меди(I) полностью гидролизуется, превращаясь в исходный оксид меди(I), а под действием раствора серной кислоты диспропорционирует на сульфат меди(II) и медь.

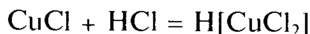
Красно-бурый порошок ацетиленида меди(I) Cu_2C_2 выпадает в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор хлорида меди или образуется при взаимодействии иодида меди с ацетиленидом калия. При охлаждении смеси сухим льдом (–78 °C) может быть получена оранжевая соль $CuC{\equiv}CH$, которая при температуре –45 °C разлагается на Cu_2C_2 и ацетилен. В соляной кислоте ацетиленид меди(I) растворяется с образованием хлоридного комплекса $H[CuCl_2]$ и выделением ацетилена. При встряхивании или сотрясении сухая соль взрывается. Силикат меди(I) Cu_2SiO_3 получен сплавлением эквимолярных количеств оксидов.

При действии азида калия на раствор сульфата меди(II) в присутствии восстановителя (сульфита) может быть выделен белый осадок азида CuN_3, состоящий из зигзагообразных цепей —Cu—N=N=N—Cu—. Разложением азида или аммиаката может быть получен нитрид Cu_3N***.

Удобными исходными соединениями меди(I) служат ярко-красный оксид Cu_2O и бесцветный хлорид CuCl, при растворении которых в концентрированной соляной кислоте образуется бесцветный раствор дихлорокупрата(I), в котором присутствуют линейные ионы $[Cl—Cu—Cl]^-$:



$$Cu_2O + 4HCl = 2H[CuCl_2] + H_2O$$



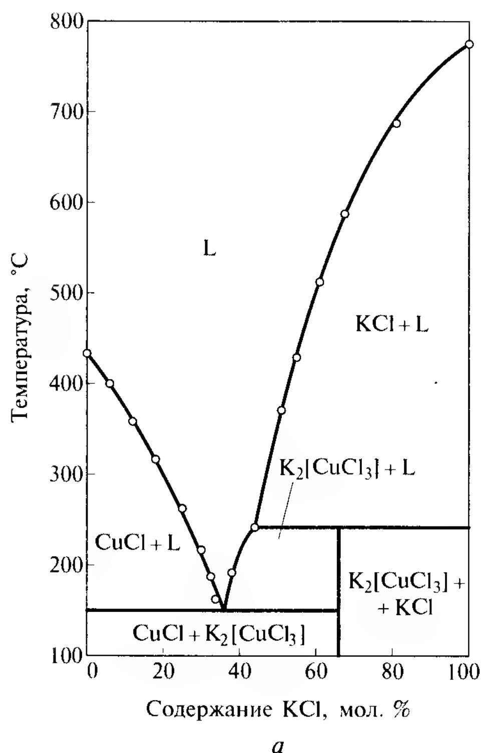
$$CuCl + HCl = H[CuCl_2]$$

---

* *Леенсон И.А.* Занимательная химия. — М.: Дрофа, 1996. — Ч. 1. — С. 126.

** *Etheredge K. M. S., Hwu S.-J.* // Inorg. Chem. — 1995. — V. 34. — P. 5013.

*** *Choi J., Gillan E. G.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 7385.



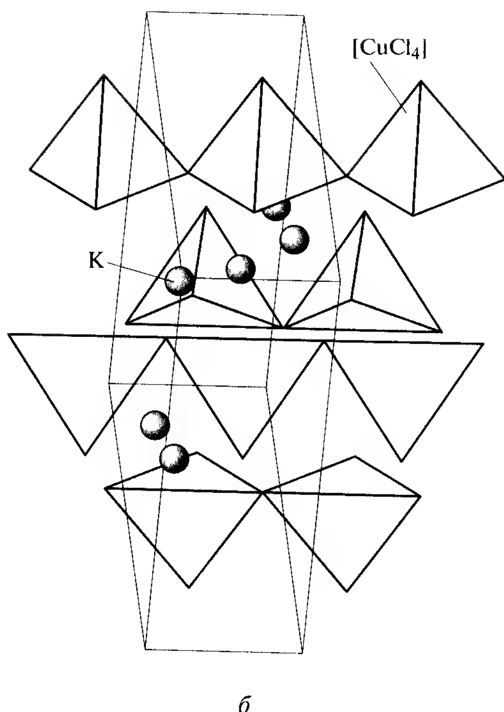
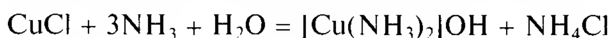


Рис. 7.13. Фазовая диаграмма системы KCl—CuCl (*а*) и кристаллическая решетка K_2CuCl_3 (*б*)

При разбавлении водой комплекс $H[CuCl_2]$ разрушается, и хлорид меди(I) выделяется в виде белого осадка.

При увеличении концентрации хлорид-ионов образуются комплексы $[CuCl_3]^{2-}$, имеющие геометрию правильного треугольника, а тетрахлорокупрат-ионы $[CuCl_4]^{3-}$ даже при большом избытке хлорид-ионов присутствуют лишь в незначительном количестве. В структурах твердых хлорокупратов(I) присутствуют цепи из тетраэдров $[CuCl_4]$ с общими ребрами ($[Cu(NH_3)_4]Cu_2Cl_4$) или вершинами (K_2CuCl_3, $CsCu_2Cl_3$) (рис. 7.13). Строение бромокупратов(I) аналогичное, а многочисленные иодокупраты ($Cu_2I_4^{2-}$, $Cu_3I_4^-$, $Cu_8I_{13}^{5-}$, $Cu_{36}I_{56}^{20-}$ и др.) построены еще более сложно, будучи образованными из тетраэдрических $[CuI_4]$ и пирамидальных $[CuI_3]$ блоков, связанных атомами иода*.

При действии на исходные вещества или на раствор хлорокупрата(I) избытком аммиака может быть получен аммиакат, также не имеющий окраски:



$$CuCl + 3NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_2]OH + NH_4Cl$$

Образование голубого или синего раствора свидетельствует об окислении комплекса до соединения меди(II). Устойчивость комплексов меди(I) напрямую зависит от степени перекрывания заполненных *d*-орбиталей металла и вакантных разрыхляющих π-орбиталей лиганда. Именно благодаря этому

---

* *Bigalke K.P., Hans A., Hartl H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1988. — Bd. 563. — S. 96; 1991. — Bd. 598. — S. 151; *Hartl H., Mahdjour-Hassan-Abadi M.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1986. — V. 25. — P. 569; 1994. — V. 33. — P. 1841.

π-дативному взаимодействию константы устойчивости галогенидных комплексов возрастают в ряду F < Cl < Br < I, соответствующему последовательному понижению энергии разрыхляющих π-орбиталей галогена. Напомним, что в комплексах переходных металлов с неполностью заселенным *d*-подуровнем, где определяющим фактором является энергия расщепления кристаллическим полем, наблюдается обратная зависимость: F > Cl > Br > I. Для меди, серебра и золота в степени окисления +1 наиболее устойчивыми оказываются комплексы с π-акцепторными лигандами, такими как цианид, тиоцианат и карбонил.

Действие на раствор сульфата меди(II) избытком цианида калия сначала приводит к образованию раствора цианидного комплекса меди(II), который уже при слабом нагревании разлагается на дициан и цианид меди(I), выделяющийся из раствора в виде белого осадка:

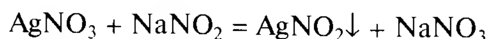


$$2CuSO_4 + 4KCN = 2CuCN\downarrow + (CN)_2\uparrow + 2K_2SO_4$$

Цианид меди(I) хорошо растворим в водных растворах цианидов с образованием различных цианокупратов(I): ион $[Cu(CN)_2]^-$ имеет линейное строение, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ представляет собой плоский треугольник, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ — правильный тетраэдр*.

При пропускании угарного газа через солянокислый раствор хлорида меди(I) образуется карбонильный комплекс Cu(CO)Cl, который может быть выделен в твердом виде при проведении реакции в органическом растворителе. Длительное время предполагалось, что вещество представляет собой димер с мостиковыми атомами хлора. Возможно, некоторая доля димерных молекул присутствует в растворе наряду с частицами Cu(CO)Cl и $[Cu(CO)(H_2O)_2]^+$. Изучение кристаллической структуры вещества однозначно доказало его полимерное строение (рис. 7.14). Каждый атом меди находится в центре тетраэдра, образованного одной молекулой CO и тремя мостиковыми атомами хлора (см. т. 2, с. 125). Твердый карбонилхлорид меди(I) устойчив только под давлением оксида углерода, а в открытом сосуде при хранении разлагается на CuCl и CO. Нагревание раствора этого соединения также приводит к выделению CO. Солянокислый раствор хлорида меди(I), таким образом, можно использовать для обратимого поглощения угарного газа.

Соединения серебра(I). Для серебра степень окисления +1 наиболее устойчива в водных растворах, поэтому известно большое количество солей с различными анионами. Большинство из них мало растворимы в воде — исключение составляют нитрат, ацетат, хлорат, перхлорат и фторид. Особенно высока растворимость нитрата серебра: в 100 г воды при температуре 20 °C растворяется 222,5 г соли, а при 100 °C — 770 г! Соли серебра получают растворением металла или оксида в кислотах, а мало растворимые в воде — с помощью реакций обмена



$$AgNO_3 + NaNO_2 = AgNO_2\downarrow + NaNO_3$$

Все соли серебра чувствительны к свету, под действием которого они чернеют, восстанавливаясь до серебра.

---

* Гидротермальным синтезом получены и более сложные комплексы, например $Rb[Cu_2(CN)_3]$, в структуре которого имеются кольца $[(CuCN)_6]$; см.: *Pretsch T., Brudgam I., Hartl H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2004. — Bd. 630. — S. 353.

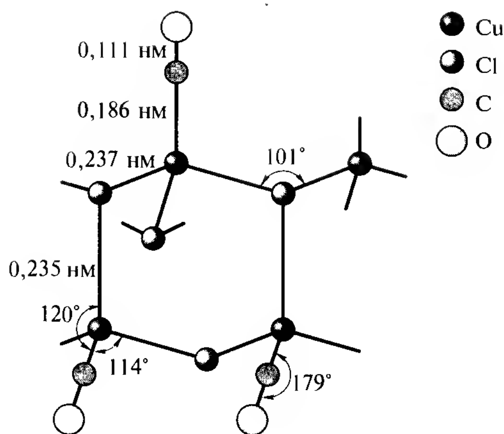


Рис. 7.14. Фрагмент слоя в структуре Cu(CO)Cl

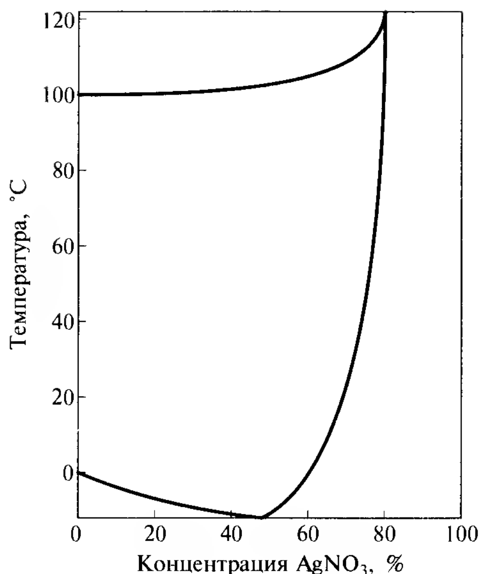
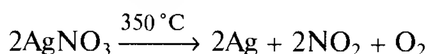


Рис. 7.15. Растворимость нитрата серебра в воде

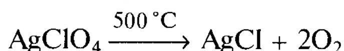
Нитрат серебра $AgNO_3$, или ляпис, — бесцветное кристаллическое вещество (температура плавления 212 °С), хорошо растворимое не только в воде (рис. 7.15), но и в полярных органических растворителях — этиловом спирте (2,12 г в 100 г этанола при температуре 20 °С), ацетонитриле, пиридине, ацетоне. При нагревании соль разлагается, выделяя металлическое серебро:



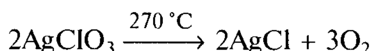
$$2AgNO_3 \xrightarrow{350\,°C} 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Работать с этим веществом надо осторожно, так как при попадании на кожу соединения серебра вызывают ожоги, которые становятся заметными через несколько часов после их возникновения: в месте контакта с ионами серебра кожа темнеет, а затем отмирает. Именно на этом основано использование ляписа в медицине для прижиганий и удаления бородавок. Нитрат серебра также применяют для изготовления серебряных зеркал, как реагент в аналитической химии и для синтеза других соединений серебра.

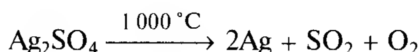
Благодаря сильным окислительным свойствам иона Ag^+ ($E°(Ag^+/Ag)$ = = 0,799 В) соединения серебра под действием восстановителей (цинк, муравьиная кислота, сульфат железа(II)) чернеют, а при нагревании разлагаются:



$$AgClO_4 \xrightarrow{500\,°C} AgCl + 2O_2$$



$$2AgClO_3 \xrightarrow{270\,°C} 2AgCl + 3O_2$$



$$Ag_2SO_4 \xrightarrow{1\,000\,°C} 2Ag + SO_2 + O_2$$

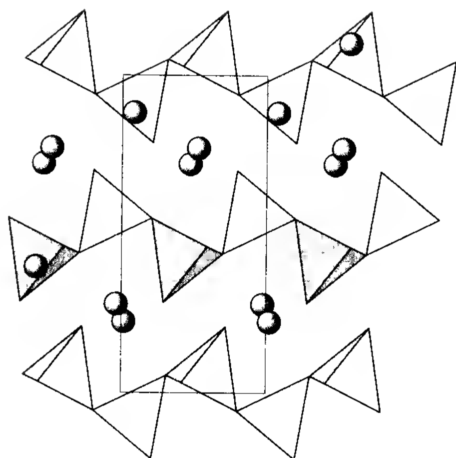


Рис. 7.16. Строение Ag_2SiO_3

Сульфат серебра Ag_2SO_4 (температура плавления 660 °С) получают действием на металл горячей концентрированной серной кислотой. Он мало растворим в воде, но переходит в раствор под действием серной кислоты, образуя кислые соли $AgHSO_4$, $Ag(H_3O)(HSO_4)_2$, $Ag_2(HSO_4)_2(H_2SO_4)$, которые разлагаются водой*[1].

Сульфит натрия вызывает осаждение белой средней соли Ag_2SO_3, растворимой в избытке реагента с образованием комплексных ионов $[Ag(SO_3)(H_2O)_2]^-$, $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$. При кипячении водного раствора осадок сульфита чернеет вследствие разложения на сульфат, серебро и сернистый газ.

Нитрит серебра $AgNO_2$ на свету чернеет, при длительном кипячении раствора разлагается на нитрат, серебро и оксид азота(II), а при нагревании твердой соли до 140 °С — на серебро и оксид азота(IV). Кислый фосфат натрия Na_2HPO_4 осаждает из нейтральных растворов солей серебра желтый осадок среднего фосфата Ag_3PO_4, растворимый в кислотах и аммиаке. Под действием метафосфата натрия выпадает белый осадок $AgPO_3$. Известны циклометафосфаты $Ag_3P_3O_9$ и $Ag_6P_6O_{18}$, а также кислые соли $Ag_2H_2P_2O_7$, Ag_2HPO_4.

Описано большое количество силикатов серебра: Ag_2SiO_3, $Ag_6Si_2O_7$, $Ag_{10}Si_4O_{13}$, $Ag_{18}(SiO_4)_2(Si_4O_{13})$*[2], а также смешанные соли $Ag_6(SiO_4)(SO_4)$ и $Ag_9(SiO_4)_2(NO_3)$*[3]. Метасиликат серебра Ag_2SiO_3 построен из цепей, образованных кремнийкислородными тетраэдрами, между которыми расположены ионы Ag^+ (рис. 7.16).

Ацетат серебра CH_3COOAg кристаллизуется в виде плоских игл из раствора карбоната или оксида серебра в уксусной кислоте.

Белые осадки азида AgN_3, цианида $AgCN$ и роданида $AgSCN$ серебра получают по обменным реакциям. Фульминат серебра $AgCNO$ образуется при нагревании до начала кипения раствора нитрата серебра в азотной кислоте и этиловом спирте. Вещество существует в виде двух полиморфных модификаций, в каждой из которых атом серебра координирован атомами углерода двух фульминат-ионов, соединяющих атомы серебра в цепи или циклические гексамеры. При нагревании или ударе азид и фульминат серебра разлагаются со взрывом: $2AgCNO = 2Ag + 2CO + N_2$. У фульмината серебра есть изомер — цианат серебра $AgNCO$ — полимер, в котором атомы серебра координированы атомами азота лиганда. Связь Ag—N более прочная, чем связь Ag—C, поэтому цианат выдерживает нагревание до 335 °С, не взрываясь.

При действии на растворы солей серебра карбонатом натрия образуется белый осадок средней соли Ag_2CO_3 (при 200 °С разлагается), что свидетельствует о незначительном гидролизе ионов Ag^+. Действительно, 0,1 М раствор нитрата серебра имеет pH ~ 6. Хотя считается, что в водных растворах ионы серебра образуют тетраэдрические аквакомплексы*[4] $[Ag(H_2O)_4]^+$, ни одной соли с таким катионом до сих пор не получено. Соли серебра выделяются из водных растворов либо без молекул воды, либо в форме моногидратов

---

*[1] *Stiewe A., Kemnitz E., Troyanov S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1999. — Bd. 625. — S. 329.

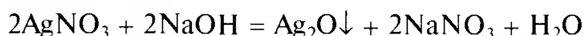
*[2] *Lince C., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1991. — Bd. 601. — S. 5; 1996. — Bd. 622. — S. 486.

*[3] *Keller H. L., Mueller-Buschbaum H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1974. — Bd. 408. — S. 205.

*[4] *Texter J., Hastrelter J. S., Hall J. L.* // J. Phys. Chem. — 1983. — V. 87. — P. 4690.

($AgClO_4 \cdot H_2O$, $AgVO_3 \cdot H_2O$). Все это свидетельствует о низком сродстве серебра к кислороддонорным лигандам — серебро предпочитает более «мягкие» реакционные центры, такие как сера или азот. Так, оксалат серебра $Ag_2C_2O_4$ в отличие от оксалатов большинства переходных металлов не растворяется при избытке оксалат-ионов, зато легко переходит в раствор в присутствии аммиака.

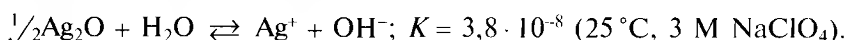
При действии на соли серебра аммиака или едких щелочей первые капли раствора дают беловатый осадок неустойчивого гидроксида, который сразу же превращается в бурый оксид:



$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

При работе с подкисленными растворами необходимо помнить, что осадок начинает выделяться лишь в нейтральной среде, а количественно осаждается при pH 11.

Гидроксид серебра известен только в сильноразбавленных растворах, образующихся при оседании суспензии оксида Ag_2O в воде:

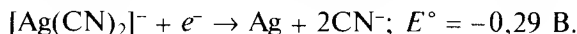


$$\frac{1}{2}Ag_2O + H_2O \rightleftarrows Ag^+ + OH^-;\ K = 3{,}8 \cdot 10^{-8}\ (25\,°C,\ 3\ M\ NaClO_4).$$

Водная суспензия оксида серебра подобно едким щелочам поглощает из воздуха углекислый газ, превращаясь в карбонат Ag_2CO_3, и растворяет гидроксид алюминия. Все это свидетельствует о том, что неустойчивый гидроксид серебра является довольно сильным основанием. Таким образом, сила гидроксидов переходных металлов последовательно возрастает по мере понижения ионного потенциала (см. т. 2, с. 50), т. е. увеличения размера ($Ag^+ > Cu^+$; $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+}$, $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$; $Rh^{3+} > Co^{3+}$) и уменьшения заряда ($M(OH)_3 < M(OH)_2 < MOH$) катиона.

Слабый амфотерный характер гидроксида серебра(I) проявляется в частичном растворении оксида Ag_2O в крепких (pH > 13) щелочах с образованием неустойчивых дигидроксоаргентат-ионов $[Ag(OH)_2]^-$, известных лишь в растворах. Взаимодействием оксида серебра(I) с оксидами щелочных металлов получены аргентаты $M_4Ag_4O_4$, M_3AgO_2. Они нацело гидролизуются водой.

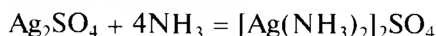
Для серебра(I) характерны преимущественно линейные комплексы, например дицианоаргентат(I) $[Ag(CN)_2]^-$, образующийся при растворении цианида серебра в избытке цианида калия и имеющий строение $[NC—Ag—CN]^-$. Калийная соль $K[Ag(CN)_2]$ из водных растворов выделяется в виде бесцветных плоских шестиугольных кристаллов. Введение в раствор цианид-ионов существенно понижает окислительный потенциал ионов серебра:



$$[Ag(CN)_2]^- + e^- \rightarrow Ag + 2CN^-;\ E° = -0{,}29\ В.$$

Цианидные растворы, содержащие эти комплексные ионы, используют для гальванического серебрения металлических поверхностей. Это позволяет избежать реакции между ионами серебра и более активным металлом, из которого выполнено изделие. В противном случае серебро начнет выделяться в виде рыхлого осадка еще до подачи напряжения на электроды.

Линейный аммиакат $[Ag(NH_3)_2]^+$ получают действием избытка раствора аммиака на соли серебра или его оксид:



$$Ag_2SO_4 + 4NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_2SO_4$$

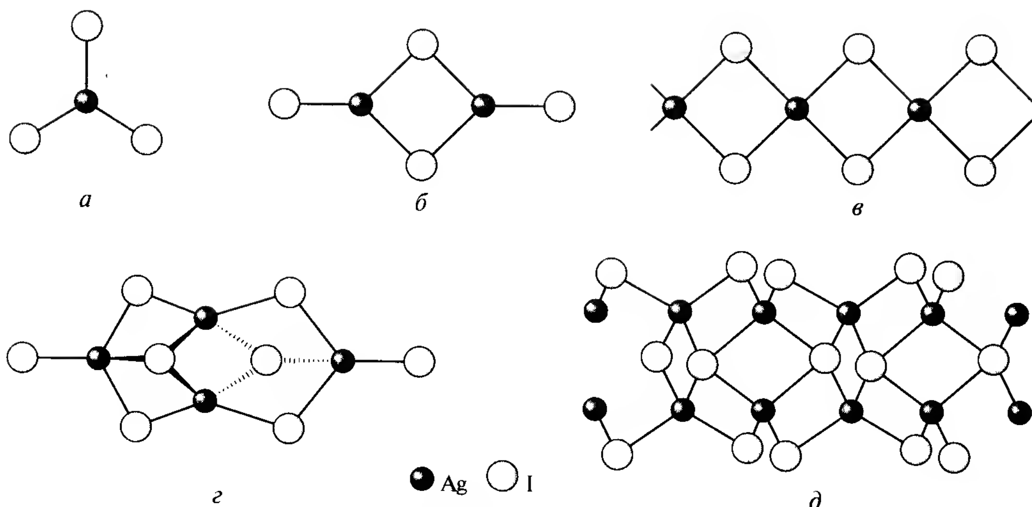


Рис. 7.17. Строение иодоаргентатов(I):
а — $[AgI_3]^{2-}$; *б* — $[Ag_2I_4]^{2-}$; *в* — $[AgI_2]_n^{n-}$; *г* — $[Ag_4I_8]^{4-}$; *д* — $[Ag_2I_3]_n^{n-}$

Соответствующее ему основание $[Ag(NH_3)_2]OH$ известно лишь в растворах. В жидком аммиаке возможно образование и тетраммиакатов $[Ag(NH_3)_4]^+$ подобно тому, как в пиридине образуются ионы $[Ag(py)_4]^+$; в воде они разлагаются.

Подобно соединениям непереходных и постпереходных металлов комплексы с электронной конфигурацией d^{10} лабильны. Поэтому аммиакат легко разрушается под действием кислоты или сульфид-ионов, связывающих серебро в малорастворимый черный осадок сульфида:

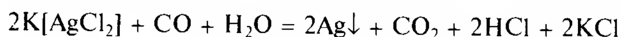


$$[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 + 3H_2S = Ag_2S\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4HS$$

Устойчивость галогеноаргентатов(I) возрастает с увеличением порядкового номера галогена. Хлоридные и бромидные комплексы построены аналогично цианидному, т.е. имеют состав $[AgX_2]^-$ и линейную геометрию, в то время как в иодидных комплексах координационные числа могут достигать 3 и 4.

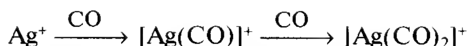
Описаны ионы $[AgI_3]^{2-}$, $[Ag_2I_4]^{2-}$, $[Ag_3I_4]^-$, $[Ag_4I_5]^-$, $[Ag_{13}I_{15}]^{2-}$, $[Ag_{18}I_{23}]^{5-}$, $[Ag_4I_8]^{4-}$, в зависимости от условий и природы катиона существующие в одной из трех изомерных форм. Интересно, что в дииодоаргентате(I) $TlAgI_2$ содержатся не изолированные линейные ионы, а бесконечные цепи из тетраэдров $[AgI_4]$, связанных ребрами. Еще более сложные цепи из конденсированных тетраэдров обнаружены в $CsAg_2I_3$ (рис. 7.17).

Устойчивость карбонилов определяется долей π-взаимодействия, когда заполненные *d*-орбитали атома металла перекрываются с вакантными разрыхляющими π-орбиталями молекулы CO. Разница в энергиях взаимодействующих орбиталей возрастает в ряду Cu—Ag—Au, поэтому при пропускании CO через водные растворы хлоридных комплексов серебра и золота карбонилы не образуются, а происходит восстановление:



$$2K[AgCl_2] + CO + H_2O = 2Ag\downarrow + CO_2 + 2HCl + 2KCl$$

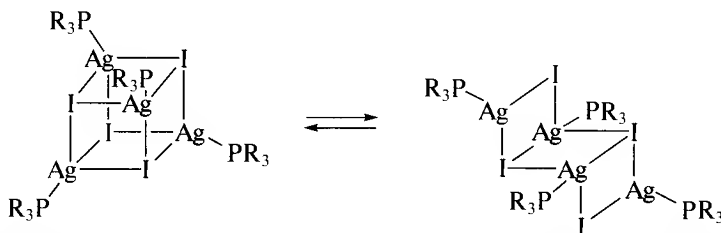
Карбонилы серебра получены взаимодействием оксида углерода(II) с твердыми солями (хлоридом, перхлоратом, пентафтортеллуратом $OTeF_5^-$) серебра при давлении CO, близком к атмосферному:



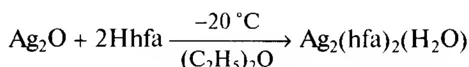
$$Ag^+ \xrightarrow{CO} [Ag(CO)]^+ \xrightarrow{CO} [Ag(CO)_2]^+$$

В этих соединениях связь Ag—CO преимущественно носит σ-характер, т.е. молекула CO выступает как σ-донорный лиганд. Это приводит к возрастанию значений валентных колебаний ν(CO) до 2 140—2 200 $см^{-1}$. Аналогичная ситуация наблюдается в карбонилах золота. В отличие от карбонилов других переходных металлов карбонилы элементов 11-й группы называют «неклассическими»*. Известны также сложные карбонилы $[(CO)_3M—M(CO)_3]$ (M=Cu, Ag) со связью металл—металл.

С фосфинами галогениды серебра(I) и меди(I) образуют замкнутые кубановые или открытые ступенчатые структуры, которые в ряде случаев находятся в равновесии:



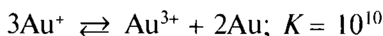
Взаимодействие оксида серебра с гексафторацетилацетоном (Hhfa) приводит к образованию бесцветного димера:



$$Ag_2O + 2Hhfa \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{-20\,°C} Ag_2(hfa)_2(H_2O)$$

При комнатной температуре это вещество разлагается, однако его устойчивость может быть повышена заменой воды на мягкие лиганды (циклооктадиен, фосфины, тиоэфиры). Дикетонатные лиганды образуют с ионом серебра хелатный цикл. Известны также анионы $[Ag(hfa)_2]^-$ с искаженной тетраэдрической геометрией**.

Соединения золота(I). Химия золота(I) представлена бинарными галогенидами и псевдогалогенидами, а также комплексами, преимущественно анионными. В отличие от меди и серебра золото(I) не образует солей с оксокислотами. Это обусловлено высоким значением константы равновесия реакции диспропорционирования:



$$3Au^+ \rightleftarrows Au^{3+} + 2Au;\ K = 10^{10}$$

и большим потенциалом пары Au^+/Au (1,83 В). Устойчивость комплексных соединений объясняется π-дативным взаимодействием между заполненными *d*-орбиталями металла и вакантными разрыхляющими π-орбиталями лиганда. Так как при движении вниз по группе увеличиваются размеры *d*-орбиталей, степень их перекрывания с разрыхляющими π-орбиталями лиганда возрастает, что приводит к росту устойчивости комплексов (табл. 7.6). В то же время в случае лигандов, не способных предоставить металлу вакантные орбитали π-типа (аммиак), устойчивость комплексов понижается по мере ослабления σ-связи металл—лиганд, т.е. в ряду Cu—Ag—Au.

---

* *Hulbert P. K., Rack J. J., Luck J. S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1994. — V. 116. — P. 10 003.

** *Darr J., Poliakoff M., Li W.-S., Blake A. J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1997. — P. 2869.

Таблица 7.6

Десятичные логарифмы констант устойчивости некоторых комплексных соединений металлов 11-й группы

Комплекс	Cu^{+}	Ag^{+}	Au^{+}
$[MCl_2]^-$	5,35	5,04	9,42
$[MBr_2]^-$	5,92	7,34	12,46
$[MI_2]^-$	8,85	11,74	—
$[M(SCN)_2]^-$	12,11	8,23	23,00
$[M(CN)_2]^-$	24,00	19,85	38,30
$[M(NH_3)_2]^+$	10,86	7,23	—
$[M(S_2O_3)_2]^{3-}$	12,27	13,46	—

Будучи типичной мягкой кислотой ион Au^+ образует химические связи с наиболее мягкими донорными центрами лигандов; так, сульфитные, тиосульфатные и тиоцианатные группы координируются через атом серы, цианат — через атом азота.

Примером устойчивого комплексного соединения золота(I) служит бесцветный дицианоаурат $K[Au(CN)_2]$, образующийся при растворении золота в растворе цианида калия в присутствии кислорода или пероксида водорода. При кипячении водного раствора соли с 2 М соляной кислотой происходит разложение комплекса, сопровождающееся выделением лимонно-желтого осадка полимерного цианида золота(I) AuCN, содержащего линейные цепочки —Au—CN—Au—CN—. Методом ионного обмена из калийной соли может быть получена золотоциановодородная кислота $H[Au(CN)_2]$, которая при температуре 100 °С разлагается на цианид золота и циановодород. Растворением иодида золота(I) в растворе тиосульфата получают тиосульфатные комплексы золота(I), например $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$. Анион, входящий в его состав, имеет линейную геометрию с двумя тиосульфатными группами, координированными через атом серы.

Синтез многих комплексов золота(I) проводят в неводных средах, используя азотдонорные растворители, стабилизирующие металл в степени окисления +I и тем самым смещающие равновесие реакции диспропорционирования влево. Так, аммиакат золота $[Au(NH_3)_2]^+$ получен в нитриле бензойной кислоты*. При другом способе синтеза аммиакатов галогениды золота растворяют в жидком аммиаке.

При растворении бромида и иодида золота в растворах соответствующих галогенидов щелочных металлов образуются линейные анионы $[AuX_2]^-$, которые кристаллизуются в виде солей с тяжелыми катионами, такими как тетраэтиламмоний. Хлорид золота(I) также растворяется в концентрированном водном растворе хлорида натрия с образованием дихлороаурата(I) $[AuCl_2]^-$, однако под действием воды этот ион легко диспропорционирует:



$$3[AuCl_2]^- \xrightarrow{H_2O} [AuCl_4]^- + 2Au + 2Cl^-$$

* *Mingos D. M. P., Yau J., Menzer S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1995. — P. 319.

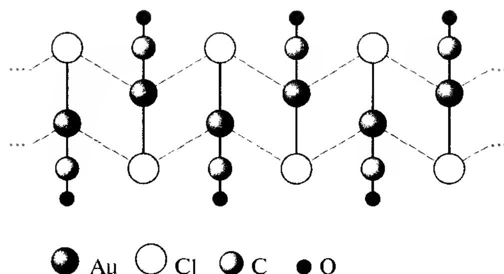
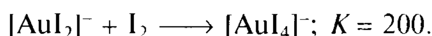


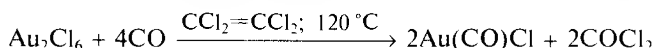
Рис. 7.18. Строение золотокарбонилхлорида Au(CO)Cl

Галогенидные комплексы золота(I) легко окисляются до соединений золота(III):



$$[AuI_2]^- + I_2 \longrightarrow [AuI_4]^-; \ K = 200.$$

Карбонильный комплекс Au(CO)Cl образуется при взаимодействии угарного газа с хлоридом золота(I) при температурс 90 °С в твердом видс или в бензольном растворе либо при восстановлении хлорида золота(III) оксидом улерода(II):



$$Au_2Cl_6 + 4CO \xrightarrow{CCl_2{=}CCl_2;\ 120\,°C} 2Au(CO)Cl + 2COCl_2$$

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, построенные из линейных молекул Cl—Au—CO, сильно взаимодействующих друг с другом за счет образования дополнительных связей Au···Cl (рис. 7.18). В отличие от аналогичного соединения меди(I) комплекс золота распадается на золото и CO даже в присутствии следов влаги*[1]. Недавно получен и линейный дикарбонильный катион в виде соли $[Au(CO)_2]_2Sb_2F_{11}$*[2]. Линейная геометрия присуща и другим металлоорганическим производным золота(I): $[(CH_3)_2Au]^-$ и даже $[Au(acac)_2]^-$, в котором ацетилацетонат выступает в роли углероддонорного лиганда, образующего σ-связь Au—C*[3].

Известны ауратыI) щелочных металлов ($Cs_4Au_4O_4$, Na_3AuO_2), построенные аналогично аргентатам. Содержащие серу комплексы золота(I) входят в состав лекарственных препаратов, используемых для лечения ревматоидных артритов: препарат ауранофин представляет собой тиоглюкозид трифенилфосфинзолота(I), а вводимый внутримышечно кризанол содержит ауротиопропанолсульфонат кальция*[4].

Соединения элементов в степени окисления +2

В степени окисления +2 элементы 11-й группы имеют электронную конфигурацию d^9, соответствующую ян-теллеровскому иону с искаженной октаэдрической геометрией. Соединения серебра и золота в степени окисления +2 немногочисленны и легко диспропорционируют, поэтому основное внимание уделено химии меди. Ион Cu^{2+} в октаэдрическом поле обычно претерпевает удлинение двух связей, расположенных по оси z, приобретая геометрию

*[1] *Jones P.* // Z. Naturforsch. B. — 1982. — Bd. 37. — S. 823.
*[2] *Willner H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — V. 114. — P. 8972.
*[3] *Vicente J., Chicote M.-T.* // Chem. Commun. — 1992. — P. 915.
*[4] *Gade L.Y.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1997. — V. 36. — P. 1171.

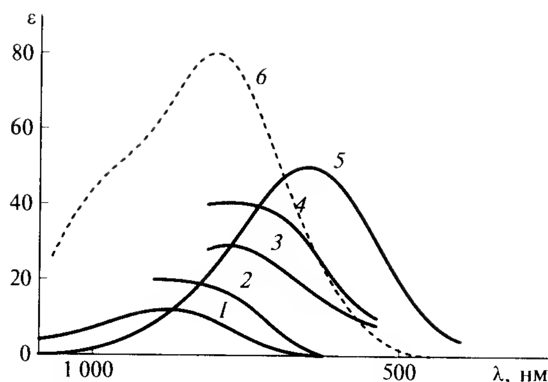


Рис. 7.19. Электронные спектры поглощения иона $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (*1*) и аммиакатов меди(II): $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ (*2*), $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$ (*3*), $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ (*4*), $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (*5*), $[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ (*6*)

квадратной бипирамиды с четырьмя лигандами, расположенными на равном расстоянии в экваториальной плоскости, и двумя более удаленными в аксиальных позициях. Координационное число, таким образом, формально равно шести, но часто обозначается как (4 + 2) с целью подчеркнуть тетрагональное искажение и удаленность двух лигандов. При полном удалении этих лигандов возникает плоскоквадратная геометрия — предельный случай тетрагонального искажения. На практике это имеет место в случае объемных лигандов.

Наличие одного неспаренного электрона позволяет предсказать парамагнитные свойства с магнитным моментом 1,73 м. Б.; измеренное значение несколько выше за счет спин-орбитального взаимодействия.

Соединения меди(II). Ион гексааквамеди(II) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ входит в состав многих кристаллогидратов, например $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, придавая им характерный для соединений меди(II) синий цвет. Из-за тетрагонального искажения электронный спектр иона в видимой области представляет собой широкую несимметричную полосу с максимумом при 800 нм, соответствующим переходу электрона на $d_{x^2-y^2}$-орбиталь (рис. 7.19, 7.20). Аксиальные и экваториальные расстояния в гексааквaионе различаются примерно на 20 % (рис. 7.21, *а*)*.

Интересно, что в структуре гексафторосиликата $[Cu(H_2O)_6]SiF_6$ каждый четвертый ион $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ представляет собой правильный октаэдр, т. е. не испытывает ян-теллеровского искажения**. В структурах тетрагидратов присутствуют плоскоквадратные ионы $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, дополненные до октаэдра взаимодействием с донорными атомами анионов (рис. 7.21, *б*)***.

Соли меди(II) в водных растворах гидролизованы, в них присутствуют полиядерные катионы $[Cu_n(OH)_{2n-2}(H_2O)_m]^{2+}$ с мостиковыми гидроксогруппами. Так, 0,1 М раствор сульфата меди(II) при температуре 15 °С имеет pH 4,2.

---

* *Galucci J.C., Gerkin R.E.* // Acta Cryst. C. — 1989. — V. 45. — P. 1279.

** *Cotton F.A., Daniels L.M., Murillo C.A.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 4861.

*** *Kummer S., Babel D.* // Z. Naturforsch. B. — 1987. — Bd. 42. — S. 1403.

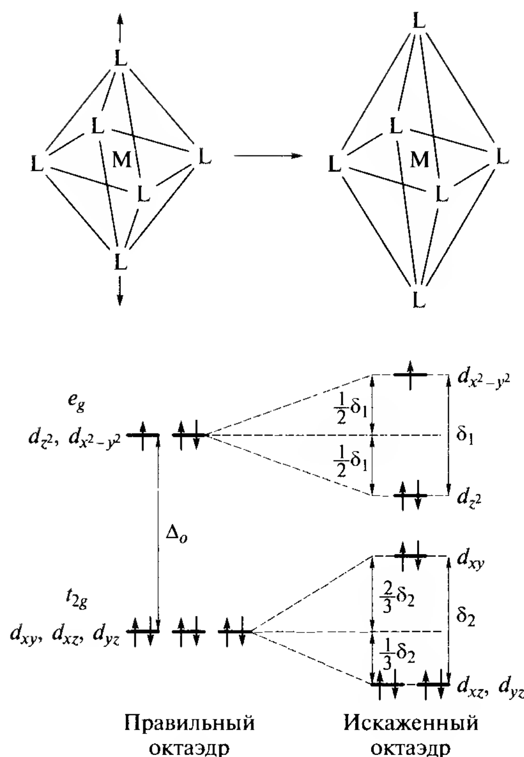


Рис. 7.20. Схема расщепления *d*-орбиталей в тетрагонально искаженном октаэдре (энергия стабилизации кристаллическим полем в случае правильного октаэдрического комплекса рассчитывается по уравнению $E = (3 \cdot {}^3/_5 - 6 \cdot {}^2/_5)\Delta_o = -{}^3/_5\Delta_o$; для тетрагонально искаженного октаэдрического комплекса $E = -{}^3/_5\Delta_o + 2 \cdot {}^2/_3\delta_2 - 4 \cdot {}^1/_3\delta_2 + {}^1/_2\delta_1 - 2 \cdot {}^1/_2\delta_1 = -{}^3/_5\Delta_o - {}^1/_2\delta_1$)

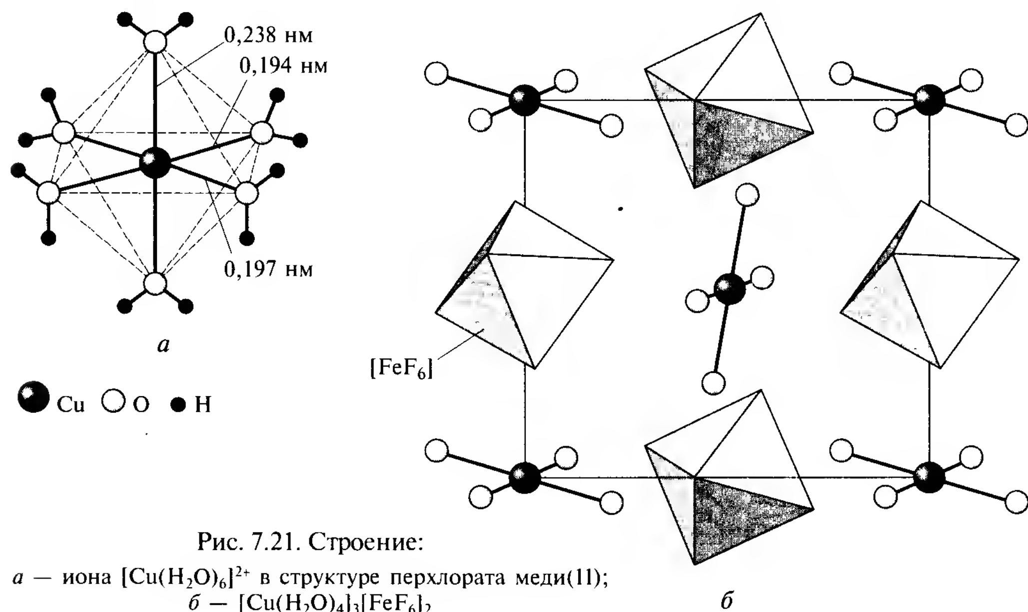


Рис. 7.21. Строение:

а — иона $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ в структуре перхлората меди(II);
б — $[Cu(H_2O)_4]_3[FeF_6]_2$

Кипячение растворов приводит к образованию малорастворимых осно́вных солей, часто окрашенных в зеленый или бирюзовый цвет:



$$4CuSO_4 + 6H_2O \xrightarrow{t} Cu_4(OH)_6SO_4\downarrow + 3H_2SO_4$$

Раствор при этом подкисляется.

При действии на соли меди(II) щелочей выпадает объемный синий осадок аморфного гидроксида $Cu(OH)_2$, который при нагревании до 125 °С отщепляет воду, превращаясь в оксид CuO. Проводя синтез этого соединения, важно помнить, что даже небольшой избыток щелочи вызывает протекание дегидратации в растворе уже при комнатной температуре.

Легкость разложения гидроксида меди(II) определяется его строением, которое отлично от структур гидроксидов других двухзарядных катионов. Упрощенно его можно представить как линейные цепи из квадратов $[Cu(OH)_4]$, соединенных друг с другом общими сторонами. Друг относительно друга цепи расположены таким образом, что атомы кислорода соседних цепей, находящихся сверху и снизу, дополняют координационное число атомов меди до шести (рис. 7.22). Для перестройки этой структуры в оксид меди(II) требуется лишь отщепление части гидроксильных групп (оксоляция) и разворот некоторых цепей относительно друг друга.

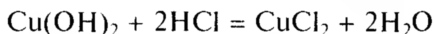
Получение чистого кристаллического гидроксида представляет собой непростую задачу. Продукт, образующийся при действии щелочи на растворы солей меди(II), содержит примесь осно́вных солей, а осадок, выпадающий при обратном порядке смешивания реагентов, быстро чернеет из-за локального избытка щелочи. По одному из методов сначала получают зеленый основный сульфат, добавляя к раствору медно-

0,293 нм
0,193 нм
Cu
O
H

Рис. 7.22. Строение гидроксида меди(II)

го купороса едкий натр в количестве $^2/_3$ от требуемого по расчету для полного осаждения гидроксида. Затем образовавшийся яблочно-зеленый осадок обрабатывают концентрированным раствором едкого натра, взятым в стехиометрическом количестве. В результате этого образуется кристаллический гидроксид, который в отличие от аморфного имеет небесно-голубой цвет и устойчив при хранении. Его высушивают при температуре 100 °С. Ранее порошок гидроксида меди(II) применяли в качестве пигмента «бременская синяя». Предложен препаративный метод синтеза, заключающийся в разложении аммиаката $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$ при температуре 110 °С.

Гидроксид меди(II) легко растворяется в кислотах:



$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

С разбавленными растворами щелочей он не взаимодействует, а в концентрированных растворяется, образуя ярко-синие тетрагидроксокупраты(II):



$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Это свидетельствует об амфотерности гидроксида, хотя осно́вные свойства преобладают.

Гидроксокупраты щелочных и щелочноземельных металлов выделены в твердом виде. Фиолетовый осадок стронциевой соли $Sr[Cu(OH)_4] \cdot H_2O$ выделяется при добавлении хлорида стронция к раствору, полученному взаимодействием бромида меди(II) с избытком 40%-го NaOH*. Ион $[Cu(OH)_4]^{2-}$ представляет собой плоский квадрат с расстоянием Cu—O 0,193—0,195 нм. При разбавлении раствора гидроксокупраты гидролизуются, причем при быстром добавлении их в большой избыток воды образуется фаза гидроксида, а при медленном проведении реакции — оксид. Известны также гексагидроксокупраты, например $Sr_2[Cu(OH)_6]$, а также оксокупраты Sr_2CuO_3, Ba_2CuO_3, $Y_2Cu_2O_5$, получаемые твердофазным синтезом. Некоторые смешанные купраты(II, III) бария и редкоземельных элементов обладают высокотемпературной сверхпроводимостью.

---

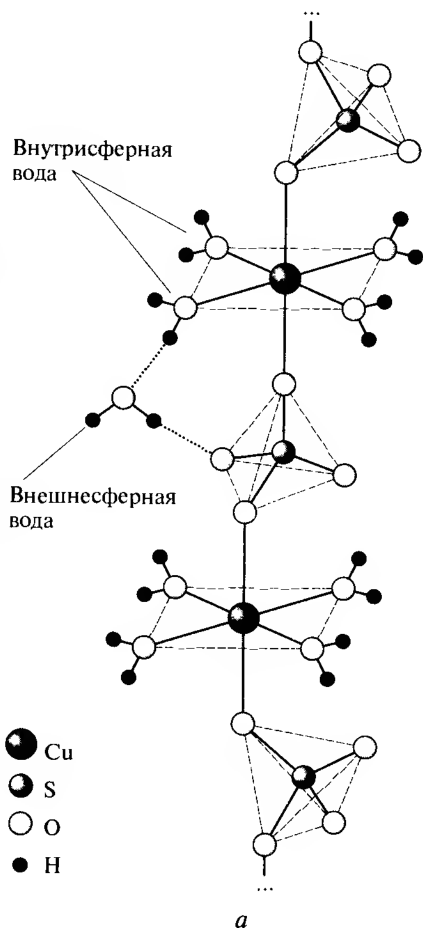
* *Pack M.J., Patalinghug W., Weller M.A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1996. — P. 7.

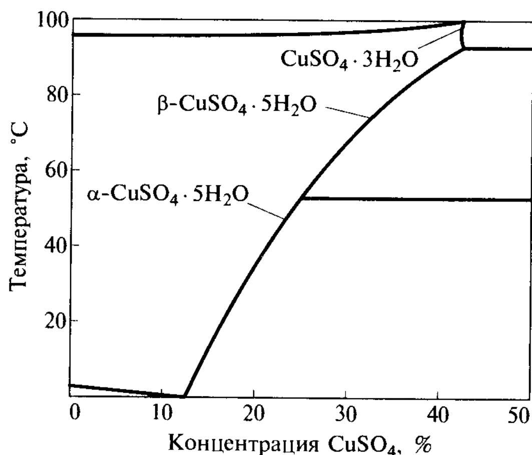
Медный купорос

Среди солей меди(II) наибольший интерес представляет медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, выделяющийся из водных растворов сульфата меди(II) в виде крупных сине-голубых кристаллов. В природе он встречается в виде минерала халькантита — продукта окисления сульфидных руд*. В структуре медного купороса атом меди находится в плоскоквадратном окружении из четырех молекул воды. Квадраты $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ соединены друг с другом η_2-мостиковыми сульфатными группами, расположенными сверху и снизу от плоскости каждого квадрата. Пятая молекула воды является внешнесферной — прочными водородными связями она соединена не с атомом меди, а с двумя атомами кислорода

---

* Известен также минерал бутит $CuSO_4 \cdot 7H_2O$, встречающийся в виде примеси к халькантиту. Он имеет более бледную окраску.





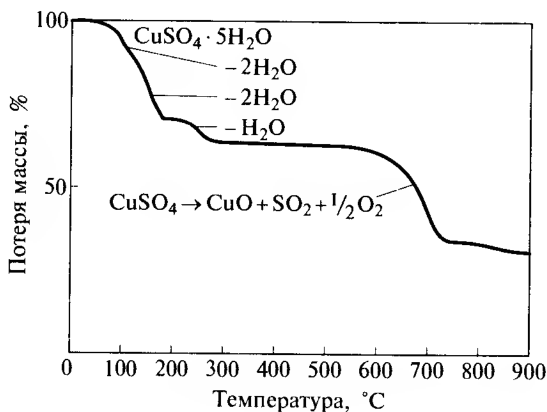


Рис. 7.23. Медный купорос:

а — строение; *б* — растворимость сульфата меди(II) в воде; *в* — кривая термического разложения на воздухе

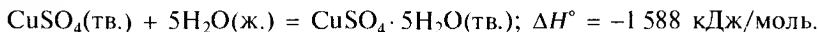
сульфатных групп и двумя атомами кислорода внутрисферных молекул воды, тем самым связывая их между собой (рис. 7.23, *а*).

При температуре 56 °С медный купорос претерпевает полиморфный переход; при 93 °С превращается в голубой тригидрат $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ (рис. 7.23, *б*), в структуре которого атом меди связан с тремя молекулами воды, одним атомом кислорода сульфатной группы и двумя атомами кислорода двух соседних сульфатных групп, находящихся на более значительном расстоянии*. Таким образом, как и следовало ожидать, внешнесферная молекула воды, находящаяся в структуре медного купороса, при нагревании отщепляется первой. Дальнейшая дегидратация при температуре 105 °С приводит к серо-голубому моногидрату, который сохраняет устойчивость до 230 °С. Выше этой температуры он полностью обезвоживается, окончательно утрачивая голубую окраску и превращаясь в светло-серый порошок безводного сульфата меди (рис. 7.23, *в*).

---

* *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — С. 415.

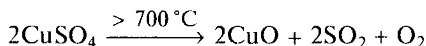
При растворении безводного сульфата меди(II) в воде выделяется теплота, а раствор окрашивается в синий цвет — вновь происходит образование медного купороса:



$$CuSO_4(тв.) + 5H_2O(ж.) = CuSO_4 \cdot 5H_2O(тв.);\ \Delta H^\circ = -1\,588\ кДж/моль.$$

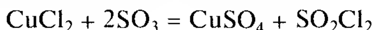
Это еще раз доказывает энергетическую предпочтительность структуры пентагидрата.

При сильном прокаливании безводный сульфат меди(II) разлагается, превращаясь в оксид:



$$2CuSO_4 \xrightarrow{>700\,^\circ C} 2CuO + 2SO_2 + O_2$$

В качестве побочного продукта разложения может образовываться оксосульфат Cu_2OSO_4, который при температуре 860 °С превращается в оксид меди(II), сернистый газ и кислород. Препаративным методом получения безводного сульфата также служит взаимодействие хлорида меди(II) с серным ангидридом в жидком сернистом газе или хлористом сульфуриле:



$$CuCl_2 + 2SO_3 = CuSO_4 + SO_2Cl_2$$

Медный купорос используют в электрохимических процессах нанесения медных покрытий, для консервации древесины, протравливания семян, в производстве минеральных красок и как исходное вещество для синтеза различных соединений меди. Суспензию гидроксида кальция в растворе сульфата меди(II) (бордосская жидкость) применяют для защиты растений от вредителей и болезней. В технике медный купорос получают растворением медных отходов в горячей концентрированной серной кислоте или обработкой подвергнутых обжигу сульфидных руд теплой разбавленной серной кислотой.

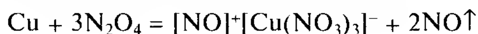
Кипячение растворов сульфата меди(II) приводит к выпадению зеленого осадка осно́вных сульфатов состава $Cu_4(OH)_6SO_4$, $Cu_4(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, $Cu_3(OH)_4SO_4 \cdot 6H_2O$, встречающихся в природе в виде минерала брошантита, вернадскита и камарецита соответственно.

Известны также кристаллогидраты $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$ — минерал познякит и $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot 2H_2O$ — минерал лангит, окрашенные в голубой цвет. Они кристаллизуются со временем из раствора медного купороса, в который был добавлен гидрокарбонат натрия до pH 6,5* или стехиометрическое количество гидроксида натрия. С сульфатами щелочных металлов медный купорос дает двойные соли — шениты (соли Туттона), например $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$. Они имеют более низкую растворимость по сравнению с исходными веществами и легко кристаллизуются.

---

* *Naumova M.M., Pisareva S.A., Nechiporenko G.O.* Studies in Conservation.— 1990.— V. 35. — P. 81.

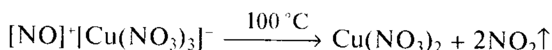
Нитрат меди(II) при температуре ниже 24,5 °С кристаллизуется из водных растворов в виде синего гексагидрата $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, содержащего ионы гексааквамеди(II); выше этой температуры устойчив тригидрат $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Выдерживанием в вакууме 0,0001 атм при температуре 60—70 °С в течение нескольких часов тригидрат удается перевести в моногидрат, а повышая температуру до 80—90 °С — окончательно обезводить. Тем не менее наиболее удобен синтез безводного нитрата из меди действием на нее жидким N_2O_4, растворенным в этилацетате (см. т. 2, с. 192):



$$Cu + 3N_2O_4 = [NO]^+[Cu(NO_3)_3]^- + 2NO\uparrow$$

Рис. 7.24. Строение нитрата меди(II):
а — в пара́х; *б* — в кристалле (β-модификация)

Образующуюся соль нитрозония высаливают избытком диоксида азота, а затем разлагают в вакууме:



$$[NO]^+[Cu(NO_3)_3]^- \xrightarrow{100\,^\circ C} Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow$$

Синие кристаллы безводного нитрата меди(II) плавятся при температуре 147 °С, а при 160 °С возгоняются, переходя в пар в форме мономерных молекул $Cu(NO_3)_2$ (рис. 7.24, *а*). В твердой фазе вещество существует в виде двух полиморфных форм*, построенных из атомов меди, объединенных мостиковыми нитратными группами в каркас из бесконечных зигзагообразных цепей (рис. 7.24, *б*).

При смешении раствора нитрата меди(II) с суспензией гидроксида $Cu(OH)_2$ образуется зеленая осно́вная соль $Cu_2(NO_3)(OH)_3$, найденная в природе в виде минерала герхардтита.

Средний нитрит меди(II) не известен. При попытке концентрирования раствора, содержащего образующие его ионы, происходит диспропорционирование нитрита на нитрат и оксид азота(II). Кристаллизацией из водно-спиртовых растворов $CuSO_4$ и KNO_2 получена осно́вная соль $Cu_2(OH)_3(NO_2)$ в виде бирюзовых игольчатых кристаллов. Ионы Cu^{2+} окружены искаженным октаэдром из атомов кислорода групп ОН и NO_2. Октаэдры [CuO_6] сочленены ребрами в двух направлениях, образуя слои**. Изве-

* *Троянов С. И., Морозов И. В., Знаменков К. О., Коренев Ю. М.* // Журн. неорган. химии. — 1996. — Т. 41. — № 9. — С. 1476.

** *Schmidt M., Moeller H., Lutz H. D.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1993. — Bd. 619. — S. 1287.

стны также многочисленные нитритные комплексы, в которых нитрит-ион координирован через атом азота: $K_3[Cu(NO_2)_5]$, $[Cu(NH_3)_4(NO_2)_2]$, $[Cu(NH_3)_2(NO_2)_2]$*.

Описано большое число фосфатов меди(II). Синий ортофосфат $Cu_3(PO_4)_2$ взаимодействует с фосфорной кислотой с образованием кислых солей $CuHPO_4$ и $Cu(H_2PO_4)_2$**. Получены изумрудно-зеленые оснóвные соли $Cu_3(PO_4)(OH)_3$, $Cu_2(PO_4)(OH)$ (минерал тагилит) и $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, использовавшийся в качестве природного зеленого пигмента («псевдомалахит»), оксофосфаты $Cu_4O(PO_4)_2$, $Cu_5O_2(PO_4)_2$, пирофосфаты $Cu_2P_2O_7$ и тетраметафосфаты $Cu_2P_4O_{12}$. Известны средний $Cu(HPO_3)(H_2O)_2$ и кислый $Cu(H_2PO_3)_2$ фосфиты меди(II).

При смешивании растворов арсенита натрия и сульфата меди(II) выпадает зеленый осадок переменного состава, известный как зелень Шееле. Он представляет собой основный арсенит меди(II), точный состав и строение которого однозначно не установлены. Растворением зелени Шееле в кипящей уксусной кислоте получали другой зеленый пигмент — швейнфуртскую зелень $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$. В настоящее время эти вещества не используют из-за высокой токсичности.

При взаимодействии солей меди с жидким стеклом выпадают осадки силикатов. Известны структуры цепочечного метасиликата $CuSiO_3(H_2O)$, встречающегося в природе в виде изумрудно-зеленого минерала диоптаза, а также оснóвных солей, например $Cu_3(OH)_2(Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$ (хризоколла), $Cu_5(Si_4O_{12})(OH)_2$. Цвет хризоколлы в зависимости от примесей и содержания воды колеблется от ярко-зеленого до бирюзового и небесно-голубого. В древности хризоколлой называли, по-видимому, малахит, из которого получали припой для пайки золота (χρυσος — золото, κολλα — клей). Двойной силикат $CaCuSi_4O_{10}$ благодаря ярко-синему цвету использовали в качестве синего пигмента в Египте более 5 200 лет назад. Под названием «caeruleus» (лат. *caerula* — синева, лазурь) это вещество упоминается римским ученым Витрувием в трактате «De architectura». Еще в древности пигмент получали искусственно из малахита, спекая его с известняком и кварцевым песком при температуре 800—900 °C. Эта технология была разработана на рубеже III и II тыс. до н.э. Древние мастера должны были точно соблюдать не только соотношения реагентов, но и выдерживать строгий температурный режим: при 1 000 °C вещество разлагается на оксид меди(II), тридимит и аморфный стекловидный силикат. В Китае начиная с V в. до н.э. в качестве синих пигментов использовали родственные соединения: $BaCuSi_4O_{10}$ («китайский синий») и $BaCuSi_2O_6$ («китайский пурпурный»)***.

Оксалаты щелочных металлов осаждают из растворов солей меди(II) голубой осадок оксалата $CuC_2O_4 \cdot H_2O$, растворимый в избытке реагента с образованием комплекса $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$, а при нагревании разлагающийся на воду, медь и углекислый газ.

Слабые оснóвные свойства гидроксида меди(II) наглядно демонстрируются невозможностью синтеза в водном растворе некоторых средних солей меди(II) со слабыми кислотами, например карбоната. В результате взаимодействия растворов сульфата меди(II) и среднего или кислого карбоната натрия в зависимости от соотношения реагентов образуются аморфные голубые осадки гидратированного оснóвного сульфата (при большом избытке сульфата меди) и (при мольном соотношении > 1 : 2) гидратированного гидроксокарбоната меди(II) $Cu_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$.

При стоянии или слабом (100 °C) нагревании осадок оснóвного карбоната обезвоживается, превращаясь в светло-зеленый аморфный порошок примерного состава $Cu_2(OH)_2CO_3$ (этот состав соответствует природному минералу малахиту, или горной зелени).

---

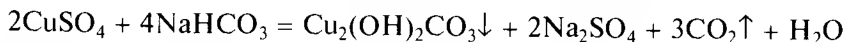
* *Rochdi K., Riou A., Cudennec Y.* // Eur. J. Solid State Chem. — 1993. — V. 30. — P. 427, 1143.

** *Boudjada A.* // Mater. Res. Bull. — 1980. — V. 15. — P. 1083.

*** *Berke H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 2002. — V. 41. — P. 2483.

Рентгенофазовый анализ продукта, полученного постепенным добавлением к раствору сульфата меди(II) растворов карбоната или гидрокарбоната натрия и высушенного на воздухе, показал наличие в нем осно́вных сульфатов $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot 2H_2O$ и $Cu_3(OH)_4SO_4 \cdot 2H_2O$. При обратном приливании реагентов получены рентгеноаморфные осадки гидратированного осно́вного карбоната.

Препаративный синтез малахита осуществляют, всыпая заранее приготовленную смесь медного купороса и гидрокарбоната натрия (мольное соотношение 1 : 2,25) небольшими порциями в кипящую воду:

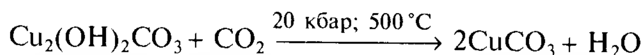


$$2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

Подобно гидроксиду малахит легко разлагается при кипячении с растворами щелочей.

В природе также встречается осно́вная соль $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ синего цвета — минерал азурит (медная лазурь, горная синь). Она образуется при взаимодействии свежеосажденного малахита с углекислым газом при давлении более 4 атм. Образование азурита ускоряется при введении затравки. На влажном воздухе азурит постепенно превращается в малахит*.

Средний карбонат меди(II) получают взаимодействием оксида, гидроксида или осно́вного карбоната меди с углекислым газом при высоком давлении:



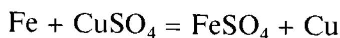
$$Cu_2(OH)_2CO_3 + CO_2 \xrightarrow{20\ \text{кбар};\ 500\,^\circ C} 2CuCO_3 + H_2O$$

Структура $CuCO_3$ построена из квадратно-пирамидальных полиэдров $[CuO_5]$, в которых атомы меди находятся в окружении атомов кислорода пяти разных карбонатных групп**.

При кипячении суспензии малахита в концентрированном растворе соды происходит образование синего раствора, из которого кристаллизуется голубой карбонатокупрат $Na_2[Cu(CO_3)_2]$***.

Малахит легко растворим в кислотах с выделением углекислого газа, в растворе аммиака — с образованием синих аммиакатов. При нагревании до 220 °C соль разлагается, превращаясь в черный порошок оксида.

Окислительные свойства ионов меди(II) могут быть обнаружены при внесении в раствор соли сильного восстановителя: более активного, чем медь, металла или альдегида:



$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

Наиболее ярко окислительные свойства выражены в щелочной среде, однако студенистый осадок гидроксида меди(II) не удобно использовать в качестве реагента. Замечено, что в присутствии винной, лимонной или яблочной кислот едкие щелочи не осаждают из раствора медного купороса гидроксид меди(II), поскольку ионы меди связаны в устойчивые комплексы. В то же время такой раствор проявляет окислительные свойства, чем пользуются в лабораторной практике для обнаружения альдегидной группы, гидразина, гидроксиламина и других восстановителей. Обычно применя-

---

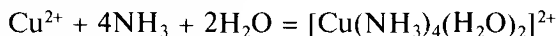
* *Auger V.* // Compt. Rend. Acad. Sci. — 1914. — V. 158. — P. 944.

** *Seidel H., Viswanathan K., Johannes W., Ehrhardt H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1974. — Bd. 410. — S. 138.

*** *Gregson A. K., Moxon N. T.* // Inorg. Chem. — 1981. — V. 20. — P. 78.

ют *жидкость Фелинга* — щелочной раствор медного купороса, содержащий винную кислоту. Ее готовят, смешивая равные объемы раствора, содержащего 34,65 г сульфата меди(II) в 500 мл воды, и раствора 173 г сегнетовой соли (тартрата натрия-калия) и 52 г гидроксида натрия в 500 мл воды. Оба раствора хранят отдельно и смешивают непосредственно перед использованием. О наличии восстановителя свидетельствует образование желтого или оранжевого осадка оксида меди(I).

Медь(II) подобно другим металлам 11-й группы тяготеет к мягким донорным центрам — азоту и сере. При движении по 3*d*-ряду легкость образования аммиакатов и их устойчивость последовательно возрастают. Так, лазурно-синие аммиачные комплексы меди(II) образуются при действии на соли меди(II) избытком водного раствора аммиака:



$$Cu^{2+} + 4NH_3 + 2H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$$

Процессы замещения молекул воды в координационной сфере меди на молекулы аммиака протекают последовательно, но с высокой скоростью, обусловленной лабильностью комплексов с d^9-конфигурацией атома металла. По мере протекания замещения происходит увеличение параметра расщепления, что приводит к последовательному смещению полосы поглощения в коротковолновую область спектра и изменению окраски от сине-голубой до фи-

Рис. 7.25. Строение тетрааммиакатов меди(II) в кристаллических солях:
а — $[Cu(NH_3)_4(\mu_2\text{-}H_2O)](SO_4)$; *б* — $[Cu(NH_3)_4(MnO_4)_2]$

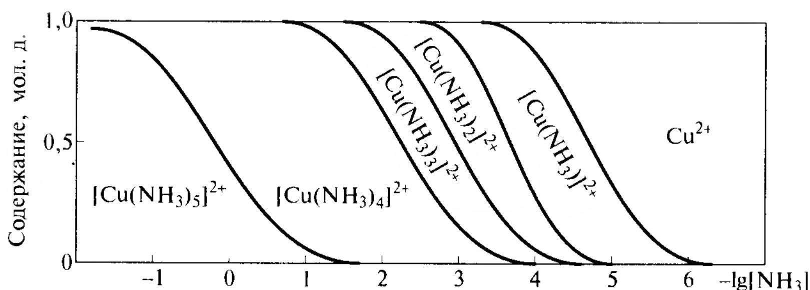


Рис. 7.26. Зависимость содержания различных амминокомплексов меди(II) в водных растворах от молярной концентрации аммиака

олетовой (см. рис. 7.19). При избытке аммиака в водных растворах преобладают тетраамминокомплексы, в которых четыре молекулы аммиака находятся в одной плоскости, а молекулы воды, расположенные сверху и снизу, дополняют геометрию до тетрагонально искаженного октаэдра. Кристаллизация соли, которую легко достичь добавлением в раствор спирта или ацетона, приводит к отщеплению 1 молекулы воды и образованию мостиков $[Cu(NH_3)_4(\mu_2\text{-}H_2O)](SO_4)$ (рис. 7.25). В других случаях происходит замещение молекул воды на анион. Ионы $[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ начинают преобладать только при концентрации аммиака около 10 моль/л (рис. 7.26), а гексаамминокомплексы образуются лишь в отсутствие воды. Трудность образования этих ионов, наглядно выраженная в последовательном понижении констант устойчивости в ряду $K([Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}) > K([Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}) > K([Cu(NH_3)_6]^{2+})$, объясняется удаленностью аксиальных положений вследствие эффекта Яна—Теллера.

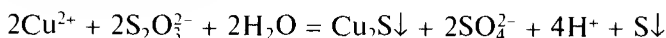
При действии газообразного аммиака на безводный хлорид меди(II) и его раствор в этилацетате может быть получен гексаамминхлорид $[Cu(NH_3)_6]Cl_2$, который при растворении в воде превращается в тетраammин. Если вместо хлорида меди(II) взять безводный сульфат, синтез приводит к $[Cu(NH_3)_5SO_4]$, который при нагревании теряет одну молекулу аммиака. Ион пентаамминмеди(II) в $K[Cu(NH_3)_5](PF_6)_3$ имеет квадратно-пирамидальную геометрию*.

Аммиакаты Cu(II) постепенно разрушаются при кипячении с раствором щелочи и быстро — при пропускании сероводорода из-за осаждения малорастворимого сульфида:



$$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4 + 3H_2S = CuS\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4HS + 2H_2O$$

Многие комплексы с содержащими серу лигандами при нагревании претерпевают внутримолекулярное окисление—восстановление. Например, при действии тиосульфата на раствор сульфата меди(II) наблюдается обесцвечивание, вызванное образованием комплексов состава $[Cu(S_2O_3)(H_2O)_4]$ и $[Cu(S_2O_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$. Кипячение раствора приводит к их разрушению и выпадению красновато-бурого осадка:



$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O = Cu_2S\downarrow + 2SO_4^{2-} + 4H^+ + S\downarrow$$

---

* *Alagna L., Prosperi T., Tomlinson A.G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1983. — P. 645.

Среди комплексов с кислороддонорными лигандами наиболее устойчивы хелаты. Темно-синий ацетилацетонат $Cu(acac)_2$ — продукт взаимодействия ацетилацетона с ацетатом меди(II) — в твердом виде построен из плоских молекул (рис. 7.27). Благодаря молекулярному строению ацетилацетонат может быть очищен сублимацией. При использовании дикетонов с акцепторными группами, ослабляющими связь Cu—O, из растворов выделяются зеленые гидраты $Cu(hfa)_2(H_2O)$, где Hhfa — 1,1,1,5,5,5-гексафтороацетилацетон.

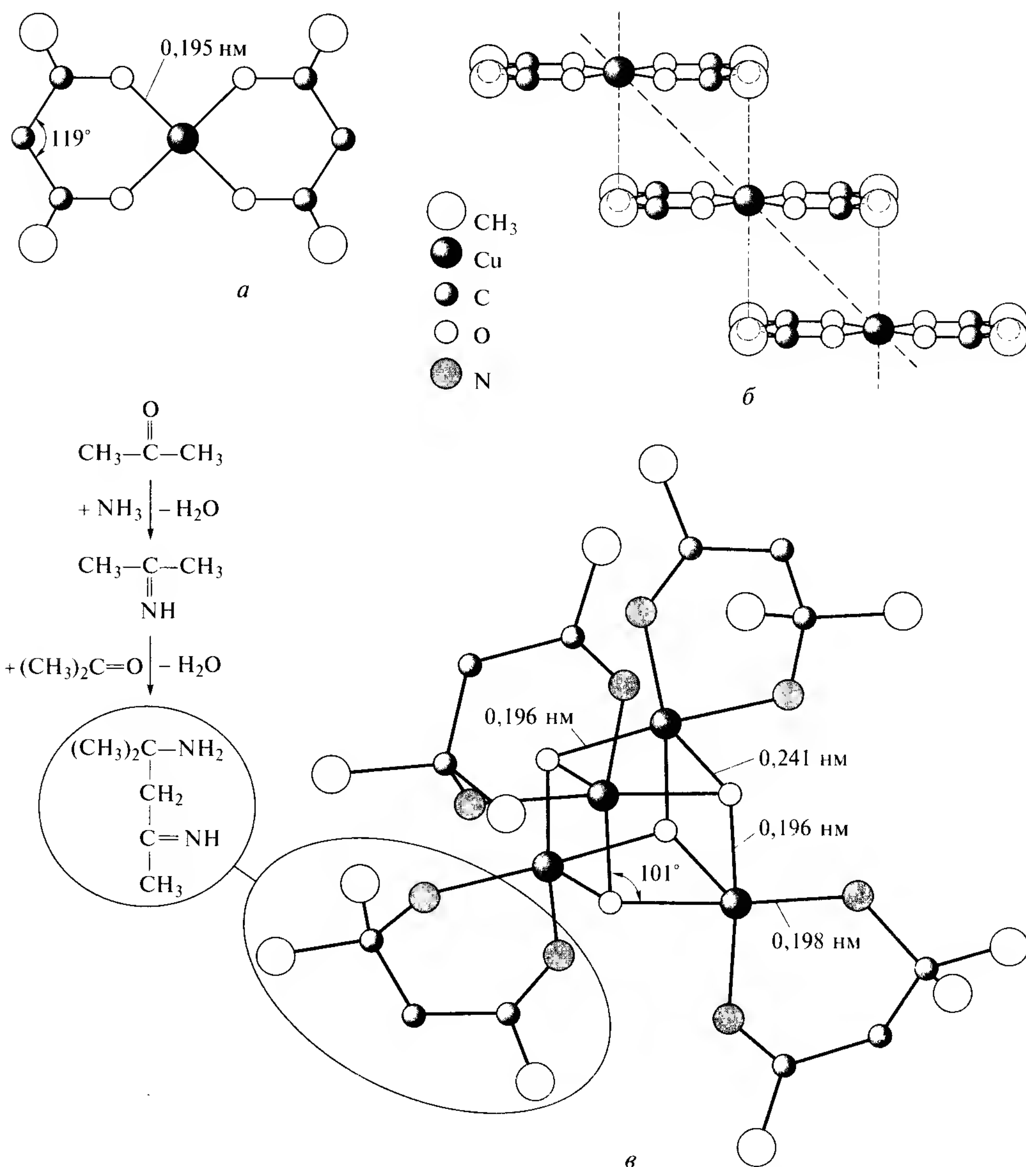


Рис. 7.27. Хелатные комплексы меди(II): ацетилацетонат (*а* — молекула; *б* — упаковка) и гидроксокомплекс $[Cu_4(OH)_4(aib)_4](hfa)_4$ (aib — 2-метил-2-амино-4-иминопентан) с кубановой структурой (*в*)

При кипячении дикетонатов меди в спиртовом растворе щелочи происходит замещение одного из лигандов на алкоксидные группы, связывающие атомы меди в димеры (acac)$Cu(\mu_2-OR)_2Cu$(acac). Алкоголяты меди(II) $Cu(OR)_2$ получают действием на хлорид меди(II) избытком алкоголята лития.

Получение фталоцианина меди(II) нагреванием соли меди(II) с динитрилом фталевой (1,2-бензолдикарбоновой) кислоты или смесью фталевого ангидрида с мочевиной при температуре 250—300 °С является примером темплатного (матричного) синтеза (см. гл. 1). Образующийся пигмент (монастраль синий) представляет собой внутрикомплексное соединение, в котором атом меди находится в плоскоквадратном окружении из четырех атомов азота. Он выдерживает нагревание до 500 °С, устойчив к действию света и щелочей. Фталоцианин меди используют для производства типографских и художественных красок, эмалей, нитроэмалей, окрашивания каучука, линолеума, бумаги. Применение находят также хлорированный и сульфированный фталоцианины меди(II), окрашенные в зеленые тона разных оттенков.

Карбоксилаты меди(II)

Моногидрат ацетата меди(II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ кристаллизуется из растворов, полученных взаимодействием оснóвного карбоната или гидроксида со стехиометрическим количеством уксусной кислоты, или по реакции ионного обмена между растворами сульфата меди(II) и ацетата бария. Соль представляет собой сине-зеленые призматические кристаллы, хорошо растворимые не только в воде, но и в спирте, эфире. Все это указывает на молекулярное строение вещества. В твердом виде и в растворах в органических растворителях оно состоит из биядерных кластеров $Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$ с четырьмя η_2-ацетатными группами, образующими симметричную структуру, отдаленно напоминающую «китайский фонарик» (рис. 7.28). Молекулы воды занимают боковые положения и при перекристаллизации из донорных растворителей могут быть замещены на спирт, пиридин, хинолин, пиразин, диметилформамид*. Расстояние Cu—Cu в ацетате (0,262 нм) лишь ненамного превосходит межатомное расстояние в металлической меди, что свидетельствует о частичном перекрывании d_{z^2}-орбиталей (σ-связь) и $d_{x^2-y^2}$-орбиталей (δ-связь). Помимо этого предполагается обменный механизм взаимодействия посредством π-орбиталей мостиковых ацетатных групп. Магнитный момент вещества оказывается пониженным по сравнению с рассчитанным для одного неспаренного электрона у каждого атома меди, что указывает на антиферромагнитное взаимодействие двух неспаренных электронов. При этом происходит расщепление энергии на два уровня: нижний синглетный с нулевым суммарным спином, который соответствует диамагнитному состоянию, и верхний триплетный со спином, равным единице, характеризующийся парамагнетизмом. При температуре 0 °С разность энергий между обоими состояниями составляет 2,5 кДж/моль, а при понижении температуры она резко возрастает, приводя к увеличению заселенности синглетного состояния, уменьшению магнитной восприимчивости и появлению диамагнетизма.

---

* *Rao V. M., Sathyanarayana D. N., Manohar H.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1983. — P. 2167.

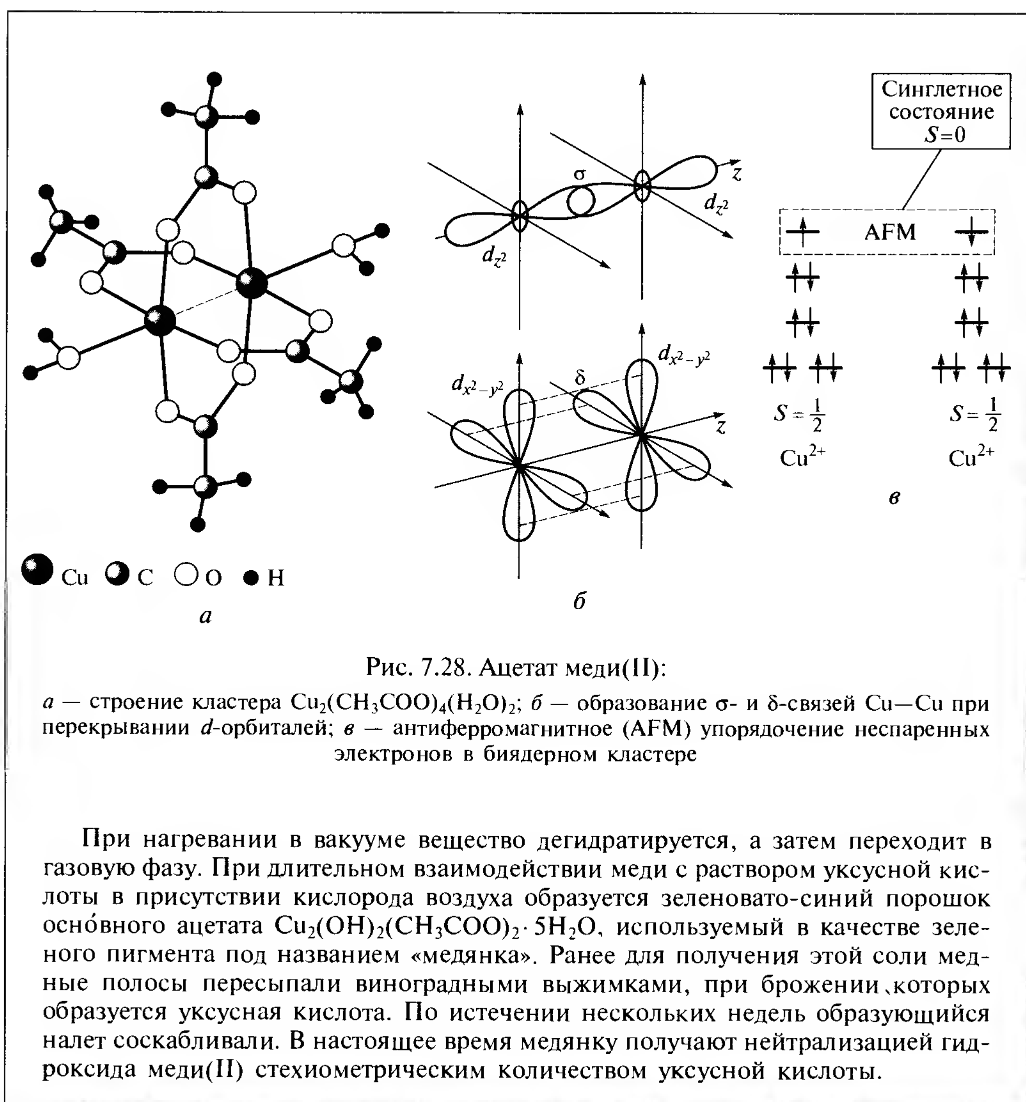


Рис. 7.28. Ацетат меди(II):

а — строение кластера $Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$; *б* — образование σ- и δ-связей Cu—Cu при перекрывании *d*-орбиталей; *в* — антиферромагнитное (AFM) упорядочение неспаренных электронов в биядерном кластере

При нагревании в вакууме вещество дегидратируется, а затем переходит в газовую фазу. При длительном взаимодействии меди с раствором уксусной кислоты в присутствии кислорода воздуха образуется зеленовато-синий порошок осно́вного ацетата $Cu_2(OH)_2(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$, используемый в качестве зеленого пигмента под названием «медянка». Ранее для получения этой соли медные полосы пересыпали виноградными выжимками, при брожении которых образуется уксусная кислота. По истечении нескольких недель образующийся налет соскабливали. В настоящее время медянку получают нейтрализацией гидроксида меди(II) стехиометрическим количеством уксусной кислоты.

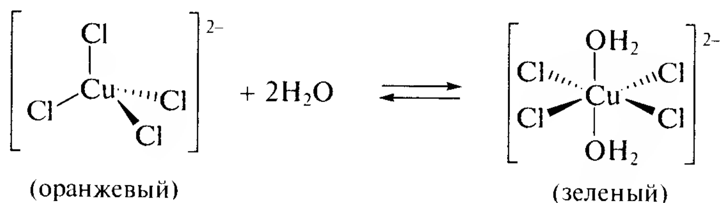
Крупные анионные лиганды, такие как хлорид и особенно бромид, способны образовывать с медью(II) тетраэдрические комплексы $[CuX_4]^{2-}$. Однако такая геометрия не позволяет достичь большого энергетического выигрыша, поэтому в кристаллах отдельные тетраэдрические анионы стабилизируются лишь в присутствии крупных катионов, таких как ион цезия или тетраметиламмония, которые препятствуют их взаимодействию друг с другом. Уже при замене цезия рубидием структура тетрахлорокупрата перестраивается — вместо изолированных тетраэдрических ионов в нем присутствуют искаженные октаэдры $[CuCl_6]$, соединенные общими вершинами (рис. 7.29). Аммонийная соль $(NH_4)_2[CuCl_4]$ содержит изолированные анионы, которые имеют не тетраэдрическую, а плоскоквадратную геометрию. Изменение геометрии иона

Рис. 7.29. Строение хлорокупратов(II):

а — Rb_2CuCl_4; *б* — $KCuCl_3$ (показаны отдельные анионы и взаимодействие между анионами в кристалле; катионы не приведены)

сказывается и на окраске соединений: плоскоквадратные комплексы окрашены в зеленый цвет, а тетраэдрические — в оранжевый.

При кристаллизации из водных растворов могут быть получены зеленые дигидраты, например $K_2[CuCl_4(H_2O)_2]$, в которых плоскоквадратная геометрия аниона дополнена до искаженной октаэдрической двумя молекулами воды в аксиальных положениях. Таким образом, в водном растворе существует равновесие

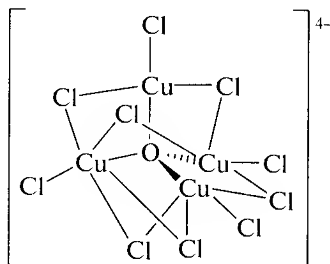


При добавлении хлорида щелочного металла в водный раствор хлорида меди(II) могут быть выделены также красные комплексы состава $M[CuCl_3]$, в которых плоские анионы состоят из двух квадратов $[CuCl_4]$ с общей стороной:



(красный)

Эти ионы входят в состав большинства трихлорокупратов. Исключение составляет цезиевая соль $Cs[CuCl_3]$, в структуре которой присутствуют октаэдры $[CuCl_6]$, соединенные общими ребрами. Известны также оксохлорокупраты состава $M_4[Cu_4OCl_{10}]$ ($M = K, NR_4$)*, в которых атомы меди объединены в тетраэдр оксомостиком и шестью атомами хлора:



При взаимодействии щелочного раствора 30%-го пергидроля с охлажденным до температуры 0 °С концентрированным раствором медного купороса образуется коричневый осадок неустойчивого пероксида меди CuO_2, разлагающегося на воздухе в течение нескольких часов. Строение вещества неизвестно. Сложные пероксосоединения меди являются интермедиатами во многих процессах окисления, в том числе биологически важных, протекающих в организме.

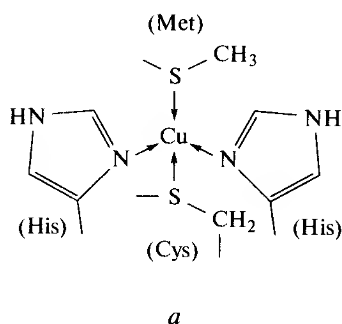
---

* *Reim J., Griesar K., Haase W., Krebs B.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1995. — P. 2649.

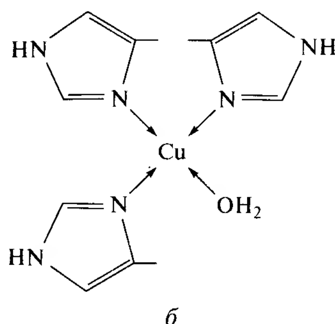
Биологическая роль меди

В организме человека содержится около 100 мг меди, в основном в виде комплексов с различными белками. По значению для жизнедеятельности медь стоит в одном ряду с такими биологически важными элементами, как железо и цинк. Выделяют три типа медных центров (рис. 7.30).

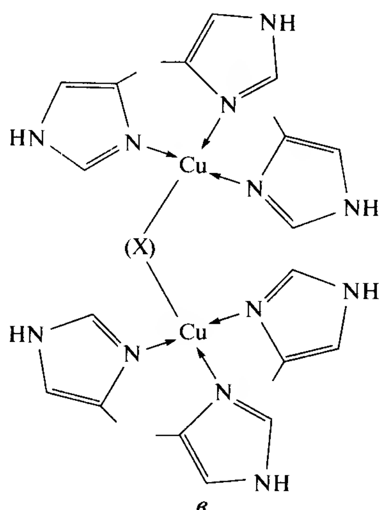
1. «Синие» медные центры представляют собой сильно искаженный тетраэдр $[CuS_2N_2]$, в котором один из атомов серы значительно удален от атома меди. Интенсивная синяя окраска вызвана полосой переноса заряда с орбиталей атома серы на орбитали металла, которая попадает в красную область видимого спектра. Содержащие их белки азурин и пластоцианин катализируют процессы окисления в результате обратимых переходов $Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$, а церулоплазмин — транспорт и хранение ионов меди. Нарушение функций этого белка приводит к болезни Вильсона, заключающейся в попадании ионов меди в печень. Пластоцианин участвует в переносе электрона в процессе фотосинтеза. Активный центр белка состоит из атома меди, связанного с атомами азота боковых цепей двух остатков гистидина и атомами серы цистеина (Cys) и метионина (Met).



а



б



в

Рис. 7.30. Различные типы медных центров:

а — «синий» центр; *б* — «квадратный» центр; *в* — биядерный центр

2. Медь в обычном «квадратном» окружении в большинстве случаев представляет собой сильно тетрагонально искаженный октаэдр. Она содержится в ферментах оксидазах, вызывающих превращение кислорода в пероксид водорода, и супероксиддисмутазе, катализирующей протекающую в клетках реакцию $2O_2^- + 2H^+ = H_2O_2 + O_2$.

3. Биядерные центры, в которых атомы меди(I) связаны мостиковой группой, обнаружены в оксидазах, катализирующих окисление молекулы кислорода до молекул воды, а также окисление полифенолов и полиаминов в растениях*. Механизм их действия основан на первоначальном связывании субстрата и молекулы O_2 с образованием пероксокомплекса меди(I), который претерпевает внутримолекулярное окисление до оксокомплекса меди(II) и последующее восстановление с выделением окисленного субстрата (рис. 7.31). На обратимом присоединении кислорода с образованием пероксокомплексов основано действие гемоцианинов — голубых медных белков, выполняющих функцию гемоглобина в некоторых видах моллюсков. Кровь этих существ, насыщенная кислородом, имеет голубой цвет, что соответствует окисленной форме гемоцианина, содер-

---

* *Peter M. G.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1989. — V. 28. — P. 555.

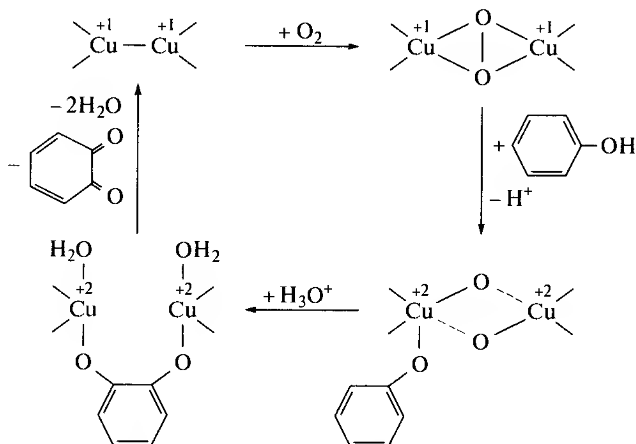


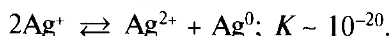
Рис. 7.31. Упрощенная схема окисления фенола в *о*-хинон кислородом воздуха на модельном комплексе

жащей медь в степени окисления +2, а дезоксиформа бесцветна и соответствует меди +1.

Медь наряду с железом также входит в состав цитохром-*с*-оксидазы, катализирующей конечную стадию окислительного фосфорилирования.

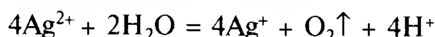
Соединения серебра(II) и золота(II). Устойчивость степени окисления +2 резко понижается при переходе от меди к серебру, а для золота она вообще аномальна. Это объясняется тем, что с увеличением энергии расщепления тетрагонально искаженная октаэдрическая геометрия с конфигурацией d^9 становится неблагоприятной.

Плоскоквадратный парамагнитный ион $[Ag(H_2O)_4]^{2+}$ обнаружен в оранжево-коричневых водных растворах, полученных окислением ионов серебра(I) в хлорной или азотной кислоте озоном. Также он образуется в результате сопропорционирования при растворении смешанного оксида $Ag^IAg^{III}O_2$ в хлорной кислоте. Сочетание лабильности и высокого значения окислительного потенциала ($E(Ag^{2+}/Ag^+)$ = 2,00 В в 4 М $HClO_4$) делает ион Ag^{2+} неустойчивым, а попытки его выделения в форме соли безуспешными. Равновесие диспропорционирования практически полностью смещено влево:



$$2Ag^+ \rightleftarrows Ag^{2+} + Ag^0;\ K \sim 10^{-20}.$$

Будучи сильными окислителями соли серебра(II) выделяют кислород из воды и растворов кислородсодержащих кислот:

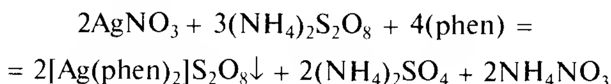


$$4Ag^{2+} + 2H_2O = 4Ag^+ + O_2\uparrow + 4H^+$$

Из простых соединений серебра(II) надежно известны лишь фторид AgF_2, гексафтороантимонат $Ag[SbF_6]_2$ и фторосульфонат $Ag(SO_3F)_2$, образующийся при окисле-

нии серебра дифтордипероксосульфатом $FO_2S—O—O—SO_2F$ при температуре 70 °С. Все эти вещества разлагаются водой. Имеются также не подтвержденные сведения о синтезе карбоната $AgCO_3$, силиката $AgSiO_3$, хромата $AgCrO_4$ и фосфата $Ag_3(PO_4)_2$, полученного сплавлением оксида $Ag^IAg^{III}O_2$ с безводной ортофосфорной кислотой. Считается, что ион Ag^{2+} появляется как интермедиат при окислении пероксодисульфатом марганца(II) и щавелевой кислоты, катализируемом ионами серебра(I). Однозначно механизм этих реакций пока не установлен.

Стабилизация серебра(II) может быть достигнута в комплексных соединениях с азотдонорными лигандами: пиридином, 2,2′-бипиридилом и 1,10-фенантролином (phen), образующихся в виде коричневых осадков при окислении нитрата серебра персульфатом в присутствии избытка лиганда:



$$2AgNO_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 4(phen) =$$
$$= 2[Ag(phen)_2]S_2O_8\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + 2NH_4NO_3$$

Комплексы имеют плоскоквадратную геометрию, при действии кислот разрушаются, выделяя кислород или окисляя анион, а при обработке щелочами дают осадок оксида $Ag^IAg^{III}O_2$. Описаны также фторидные комплексы M^IAgF_3 и $M^I_2AgF_4$ и фталоцианины.

Многие соединения золота, ранее считавшиеея производными золота(II), на самом деле содержат атомы металла в двух разных степенях окисления. Например, трихлороаурат $CsAuCl_3$ фактически имеет состав $Cs_2[Au^ICl_2][Au^{III}Cl_4]$, а диметилглиоксимат AuCl(Hdmg) (H_2dmg — диметилглиоксим), представляет собой комплекс состава $[Au^{III}(Hdmg)_2]^+[Au^ICl_2]^-$. Среди истинных комплексов золота(II) наиболее изучены диалкилдитиокарбаматы $Au(S_2CNR_2)_2$ (см. т. 2, с. 128), которые в растворе существуют в равновесии с аналогичными комплексами золота(III), но могут быть выделены в виде смешанных кристаллов с диамагнитными диалкилдитиокарбаматами никеля(II). Считается, что они имеют плоскоквадратную геометрию с неспаренным электроном на d_{xy}-орбитали. Плоскоквадратный ион $[AuCl_4]^{2-}$ зафиксирован в качестве интермедиата при восстановлении тетрахлороауратов(III) ионами железа(II).

Соединения элементов в степени окисления +3

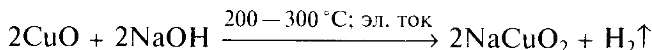
В степени окисления +3 элементы 11-й группы имеют электронную конфигурацию d^8. Она наиболее устойчива для золота в плоскоквадратных комплексах, изоэлектронных аналогичным соединениям платины. Соединения меди(III) и серебра(III) малочисленны и являются сильными окислителями.

Устойчивость степени окисления +3 монотонно возрастает вниз по группе, что иллюстрируют значения третьих потенциалов ионизации (см. табл. 7.1). Такой ход изменения устойчивости типичен для групп переходных металлов и связан с ослаблением взаимодействия электронов с ядром по мере роста атомных и ионных радиусов.

Соединения меди(III), серебра(III). Химия первых двух элементов группы в степени окисления +3 представлена соединениями с наиболее электроотрицательными элементами — кислородом и фтором, которые способны противостоять их высокой окислительной активности.

При окислении оксида меди(II) электролитически в расплавленных щелочах или кислородом в присутствии оксидов активных металлов могут быть

получены темно-синие, иногда практически черные купраты(III) состава $MCuO_2$, где M — щелочной металл*:



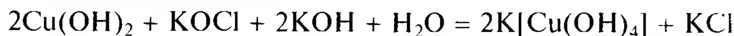
$$2CuO + 2NaOH \xrightarrow{200-300\,°C;\ \text{эл. ток}} 2NaCuO_2 + H_2\uparrow$$

В этих соединениях не содержатся отдельные купрат-ионы, атомы меди находятся в плоскоквадратном окружении из атомов кислорода и связаны друг с другом в плоские ленты:



Известны и ортокупраты(III), например темно-красный Li_3CuO_3, полученный из оксидов меди(II) и лития при давлении кислорода 150 бар.

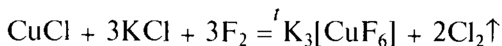
Красные гидроксокомплексы синтезируют окислением гидроксида меди(II) гипохлоритом в щелочной среде:



$$2Cu(OH)_2 + KOCl + 2KOH + H_2O = 2K[Cu(OH)_4] + KCl$$

Они разрушаются не только при понижении pH до нейтрального, но и просто при хранении. Быстрое подкисление гидроксокупратов(III) позволяет получить неустойчивые синие растворы, содержащие ионы Cu^{3+} или CuO^+; потенциал $E°(Cu^{3+}/Cu^{2+})$ составляет 1,57 В. Соли меди(III) неизвестны.

Склонность к образованию анионных форм можно интерпретировать как следствие преимущественно кислотного характера неустойчивого гидратированного оксида $Cu_2O_3 \cdot xH_2O$, выделяющегося в виде красного порошка при окислении гидроксида меди(II) персульфатом. Светло-зеленый $K_3[CuF_6]$ синтезируют окислением фтором смеси хлоридов меди(I) и калия:



$$CuCl + 3KCl + 3F_2 \overset{t}{=} K_3[CuF_6] + 2Cl_2\uparrow$$

Это единственный известный на сегодняшний день парамагнитный комплекс меди(III) (эффективный магнитный момент 2,8 м. Б.), построенный из октаэдров $[CuF_6]$. Синий плоскоквадратный тетрафторокупрат(III) $K[CuF_4]$, в противоположность ему, низкоспиновый.

Стабилизации степени окисления +3 удается достичь в комплексных соединениях меди с лигандами, создающими идеальное плоскоквадратное окружение. Для этих целей подходят периодаты и ортотеллураты — ион Cu^{3+}, расположенный между двумя такими лигандами, оказывается надежно защищенным от атаки восстановителей. Желто-коричневый периодатный $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$ и ортотеллуратный $[Cu(H_2TeO_6)_2]^{5-}$ комплексы синтезируют окислением купратов(II) персульфатом $K_2S_2O_8$ или хлоритом $KClO_2$ в присутствии периодатов или ортотеллуратов. Оба вещества содержат квадратные группировки $[CuO_4]$; в кислой среде являются сильными окислителями, выделяя кислород и восстанавливаясь до соединений меди(II). В кристаллической структуре гидрата одна из молекул воды внутрисферная, она дополняет координацию атома меди до квадратно-пирамидальной (рис. 7.32). Ион Cu^{3+} может быть стаби-

---

* *Friedman T. L., Stacy A. M.* // J. Solid State Chem. — 1994. — V. 109. — P. 203.

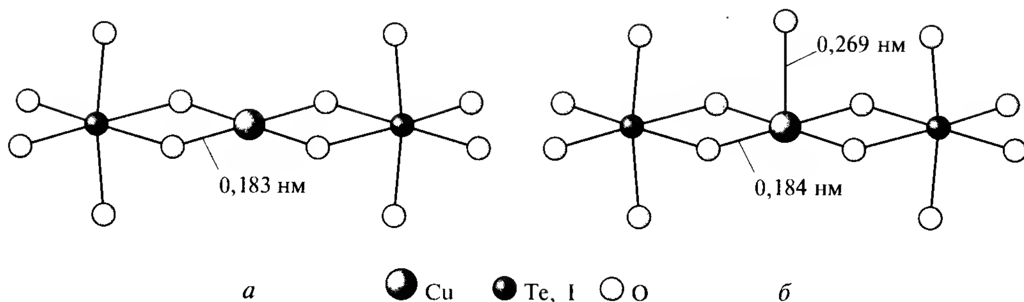


Рис. 7.32. Соединения меди(III):

а — строение аниона в комплексе $Na_4H[Cu(H_2TeO_6)_2](H_2O)_{17}$ (атомы водорода не показаны); *б* — в комплексе $Na_4K[Cu(HIO_6)_2]\cdot 12H_2O$

лизирован также другими полидентатными лигандами, обеспечивающими плоскоквадратную геометрию, — азотдонорными макроциклами, основаниями Шиффа, а также пептидами. Дитиокарбаматные комплексы меди(III) получают окислением дитиокарбаматов меди(II) бромом или иодом в неполярных растворителях. Это темно-фиолетовые или черные диамагнитные вещества с плоскоквадратной геометрией.

Простые соли серебра(III), за исключением фторида, неизвестны, однако при анодном окислении солей серебра(I) на платиновом электроде образуются черные с металлическим блеском кристаллические осадки смешанных оксосолей серебра(I, III) общей формулы Ag_7O_8X, где X — однозарядный анион (NO_3^-, HSO_4^-, HF_2^-, BF_4^-):



$$7AgNO_3 + 8H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} Ag_7O_8NO_3\downarrow + 5H_2\uparrow + 6HNO_3$$

Все эти вещества содержат группировки $[Ag_6^{+3}O_8]$, в которых каждый атом серебра находится в плоскоквадратном окружении из атомов кислорода (Ag—O 0,205 нм), ионы Ag^+ с координационным числом восемь (Ag—O 0,252 нм) и анионы, координирующие атомы Ag(III). Взаимодействие *d*-орбиталей ионов Ag^{3+} приводит к появлению интенсивной окраски и возникновению проводимости*. Ионы AgO^+, образующиеся при действии на эти соли водных растворов кислот, не устойчивы даже в сильнокислой среде вследствие гидролиза и высокой окислительной активности по отношению к анионам и молекулам воды:



$$Ag_7O_8NO_3 + 17HCl = 7AgCl\downarrow + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O + HNO_3$$

Нагревание водной суспензии оксонитрата приводит к его превращению в оксид серебра(I,III):



$$Ag_7O_8NO_3 \xrightarrow{H_2O;\ t} 6AgO\downarrow + AgNO_3 + O_2\uparrow$$

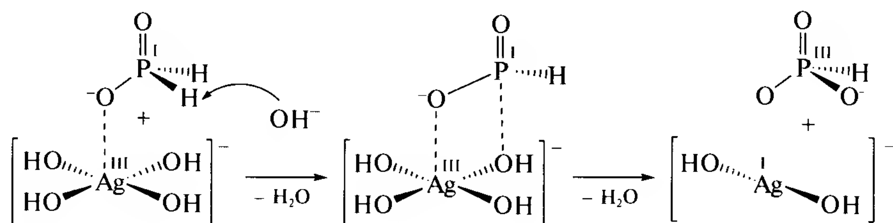
Анодным окислением серебра в сильнощелочных средах получают желтые растворы аргентатов, содержащие ионы $[Ag(OH)_4]^-$ с периодом полураспада в 1,2 М NaOH около 1,5 ч**.

---

* *Standke B., Jansen M.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1985. — V. 24. — P. 118; 1986. — V. 25. — P. 77.

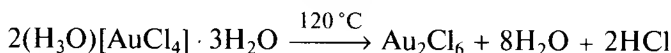
** *Kirschenbaum L. J., Ambrus J. H., Atkinson G.* // Inorg. Chem. — 1973. — V. 12. — P. 2832.

Тетрагидроксоаргентат(III) является энергичным двухэлектронным окислителем. Доказано, что окисление им анионов кислородсодержащих кислот, например гипофосфита, протекает в одну стадию и сопровождается переносом атома кислорода*:



При взаимодействии растворов тетрагидроксоаргентатов(III) с периодат- и ортотеллурат-анионами образуются светло-желтые диамагнитные плоскоквадратные анионы $[Ag(H_2TeO_6)_2]^{5-}$ и $[Ag(HIO_6)_2]^{5-}$. По структуре и свойствам они напоминают аналогичные медные комплексы и могут быть выделены в виде солей с щелочными металлами. Желтый диамагнитный плоскоквадратный тетрафтороаргентат(III) $K[AgF_4]$ менее устойчив, чем аналогичное соединение меди: он разъедает стекло и во влажном воздухе воспламеняется. Этот комплекс получают фторированием смеси нитрата серебра и хлорида калия. Интересно, что гексафтороаргентат(III) $Cs_2K[AgF_6]$ подобно гексафторокупрату(III) является парамагнитным. Серебро(III) стабилизируют также в порфириновых комплексах.

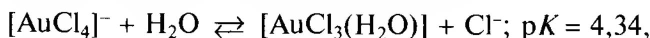
Соединения золота(III). Степень окисления +3 наиболее характерна для золота и представлена преимущественно низкоспиновыми плоскоквадратными анионными комплексами. Исходным веществом для проведения многих синтезов служит золотохлористоводородная кислота $H[AuCl_4]$, выделяющаяся в виде светло-желтых расплывающихся на воздухе игольчатых кристаллов тетрагидрата при концентрировании растворов, полученных взаимодействием золота с царской водкой или хлором в солянокислой среде. Вещество растворимо не только в воде, но и в спирте, эфире. При нагревании оно разлагается, выделяя красно-бурые пары́ трихлорида:



$$2(H_3O)[AuCl_4]\cdot 3H_2O \xrightarrow{120\,^\circ C} Au_2Cl_6 + 8H_2O + 2HCl$$

Известны и соли этой кислоты — желтые тетрахлороаураты, например $Na[AuCl_4]\cdot 2H_2O$, называемый «золотой солью». Их растворимость уменьшается с ростом ионного радиуса щелочного металла.

В водном растворе тетрахлороауратов один из атомов хлора в координационной сфере золота замещается на молекулу воды:



$$[AuCl_4]^- + H_2O \rightleftarrows [AuCl_3(H_2O)] + Cl^-;\ pK = 4{,}34,$$

которая под влиянием атома золота депротонируется, выделяя протон и образуя гидроксокомплекс:



$$[AuCl_3(H_2O)] + H_2O \rightleftarrows [AuCl_3(OH)]^- + H_3O^+;\ pK_a = 1{,}0.$$

Доказано, что атом золота способствует ослаблению связей O—H и N—H в координированных лигандах, благодаря чему эти комплексы ведут себя как слабые кислоты:

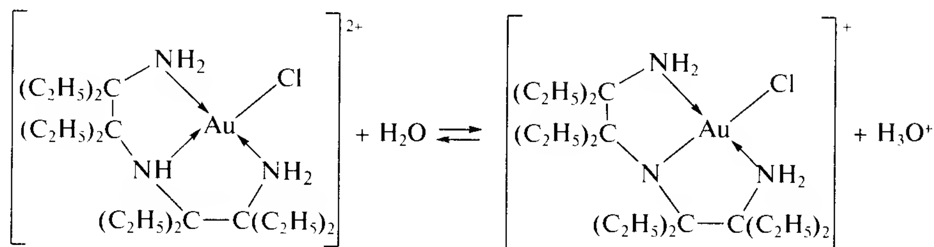


$$[Au(NH_3)_4]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Au(NH_3)_3(NH_2)]^{2+} + H_3O^+;\ pK_a = 7{,}48.$$

---

* *Mehrotra R. H., Kirschenbaum L. J.* // Inorg. Chem. — 1989. — V. 28. — P. 4327.

Комплекс с тетраэтилдиэтилентриамином по кислотности (pK_a = 2,2) близок к ортофосфорной кислоте (pK_{a1} = 2,15):



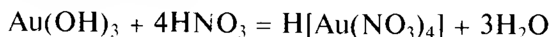
Добавление щелочи к растворам золотохлороводородной кислоты вызывает выпадение желто-коричневого осадка гидроксида $Au_2O_3 \cdot xH_2O$ (произведение растворимости $3{,}98 \cdot 10^{-4}$), растворимого в крепких растворах щелочей с образованием желтых тетрагидроксоауратов(III):



$$Au(OH)_3 + KOH = K[Au(OH)_4]$$

Кислотные свойства этого вещества, хотя и слабо выражены (pK_{a1} = 12), но преобладают над оснóвными, что объясняет его тривиальное название — «золотая кислота». Некоторые гидроксокомплексы могут быть выделены в твердом виде, например $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$, формулу которого ранее записывали как $KAuO_2 \cdot 3H_2O$, или $Ca_2(OH)_3[Au(OH)_4](H_2O)_4$*[1]. При высоких концентрациях золота(III) и pH > 6,5 отмечено появление полиядерных гидроксокомплексов*[2]. Безводные соли $KAuO_2$, $CaAu_2O_4$, $Na_6Au_2O_6$, $Sr_5Au_2O_8$, $Ba_9Au_2O_{12}$, $Nd_4Au_2O_9$ получают твердофазным синтезом. Известны и пероксоаураты(III), например $NaBa_4[AuO_4(O_2)_2]$*[3].

Реакция гидроксида золота(III) с сильными кислотами приводит к образованию анионных комплексов:



$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O$$

Из раствора в концентрированной азотной кислоте при охлаждении выделены желтые кристаллы $(H_5O_2)[Au(NO_3)_4] \cdot H_2O$, анион которых представляет собой плоский квадрат с четырьмя монодентатными нитратными группами (рис. 7.33, *а*). При температуре 73 °С вещество теряет воду, превращаясь в $(H_3O)[Au(NO_3)_4]$, а затем разлагается до Au_2O_3 (196 °С) и металла (264 °С)*[4]. Получены также комплексные нитраты, например $K[Au(NO_3)_4]$. Имеются сведения о том, что при взаимодействии соединения $(H_3O)[Au(NO_3)_4]$ с азотным ангидридом и последующем нагревании в вакууме при 80 °С возгоняются золотисто-желтые кристаллы нитрата $Au(NO_3)_3$.

Таким образом, соли кислородсодержащих кислот золота в водных растворах не могут быть получены. Золото(III) не образует устойчивых аквакомплексов.

При быстром подкислении тетрахлороауратов введением их в хлорную кислоту в разбавленных сильнокислых растворах ($[Au^{III}] < 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) осадок гидроксида

*[1] *Jones P. G., Schelbach R., Schwarzmann E.* // Z. Naturforsch. B. — 1987. — Bd. 42. — S. 522.
*[2] *Миронов И. В., Цвелодуб Л. Д.* // Журн. неорган. химии. — 2000. — Т. 45. — С. 706.
*[3] *Weinreich J., Mueller-Buschbaum H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1993. — Bd. 619. — S. 537.
*[4] *Buchner O., Wickleder M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2004. — Bd. 630. — S. 1079.

золота не образуется. В растворе присутствуют гидроксокомплексы $[Au(OH)_2(H_2O)_2]^+$, которые медленно окисляют воду с выделением кислорода*[1].

Среди солей золота(III) помимо галогенидов и сульфида надежно охарактеризован лишь фторосульфонат $Au_2(SO_3F)_6$ (рис. 7.33, *б*) — яркое оранжево-желтое вещество, полученное взаимодействием золота с фторосульфонатом брома(I) при температуре 65 °C и последующим выдерживанием в вакууме для разрушения сольвата. Оно представляет собой димер с двумя фторосульфатными мостиками*[2].

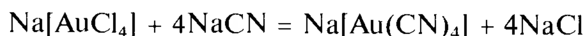
Долгое время, основываясь на данных 1902 г., считали, что взаимодействием простого вещества с селеновой кислотой может быть получен селенат $Au_2(SeO_4)_3$*[3]. В настоящее время доказано, что при растворении золота в селеновой кислоте (реакция протекает медленно и не до конца даже при температуре 200 °C) образуется полимерный оксоселенит (рис. 7.33, *в*)*[4]:



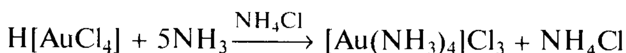
$$2Au + 3H_2SeO_4 = Au_2O(SeO_3)_2 + H_2SeO_3 + 2H_2O$$

либо диселенит $Au_2(SeO_3)_2(Se_2O_5)$, а при избытке окислителя — желто-оранжевая смешанная соль $Au_2(SeO_3)_2(SeO_4)$, выдерживающая нагревание до 370 °C*[5].

Роданидные, цианидные и аммиачные комплексы золота(III) получают прибавлением раствора золотохлороводородной кислоты или ее соли к раствору цианида, роданида или аммиака:



$$Na[AuCl_4] + 4NaCN = Na[Au(CN)_4] + 4NaCl$$



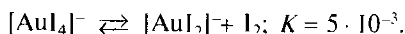
$$H[AuCl_4] + 5NH_3 \xrightarrow{NH_4Cl} [Au(NH_3)_4]Cl_3 + NH_4Cl$$

Все они диамагнитные, низкоспиновые и плоскоквадратные.

Известны соединения золота и с более высокими координационными числами — 5 и 6.

При помощи катионита, заряженного ионами водорода, из тетрацианоаурата(III) можно выделить свободную кислоту $H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$ в виде желтых кристаллов, растворимых в воде и спирте. При ее дегидратации может быть получен тригидрат $Au(CN)_3 \cdot 3H_2O$, который при нагревании разлагается до цианида золота(I) AuCN.

Тетрабромоаураты $[AuBr_4]^-$ по строению и свойствам сходны с аналогичными хлоридными комплексами. Фтороаураты $[AuF_4]^-$ в водных растворах неустойчивы: они мгновенно гидролизуются водой. Синтез этих соединений проводят фторированием тетрахлороауратов фтором или трифторидом брома. Причина неустойчивости иодидных комплексов золота(III) связана с протеканием внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции



$$[AuI_4]^- \rightleftarrows [AuI_2]^- + I_2; \; K = 5 \cdot 10^{-3}.$$

---

*[1] *Миронов И. В.* // Журн. неорган. химии. — 2005. — Т. 50. — С. 1204.

*[2] *Willner H., Rettig S. J., Trotter J., Aubke F.* // Can. J. Chem. — 1991. — V. 69. — P. 391.

*[3] Такая реакция ошибочно приведена в т. 2 на с. 265.

*[4] *Jones P. G., Sheldrick G. M., Schwarzmann E., Vielmader A.* // Z. Naturforsch. B. — 1983. — Bd. 38. — S. 10.

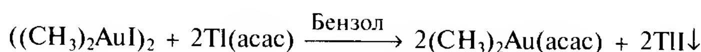
*[5] *Wickleder M. S., Buchner O., Wickleder C.* // Inorg. Chem. — 2004. — V. 43. — P. 5860.

Рис. 7.33. Строение аниона $[Au(NO_3)_4]^-$ (*а*) и солей золота(III): фторосульфоната $Au_2(SO_3F)_6$ (*б*), оксоселенита $Au_2O(SeO_3)_2$ (*в*)

По этой причине тетраиодоаурат $(C_2H_5)_4N[AuI_4]$, полученный действием безводного жидкого иодоводорода на аналогичный хлоридный комплекс, медленно разлагается на воздухе.

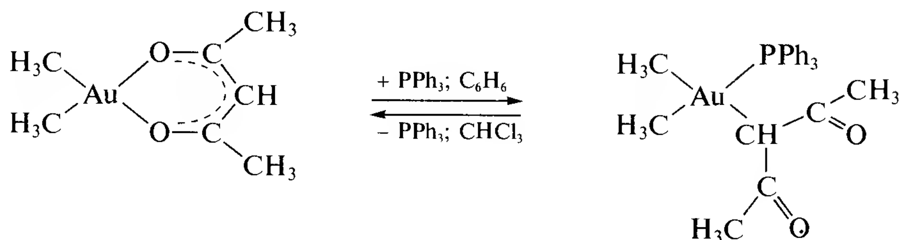
При взаимодействии оксида золота(III) с жидким аммиаком или тетрахлороаурата(III) с аммиаком и щелочью образуется желто-бурый взрывчатый осадок «гремучего золота», предположительно представляющий собой смесь амида, имида и аммиакатов ($Au(NH_2)NH$, $Au(OH)_2(NH_2)(NH_3)$) и разлагающийся с выделением золота, азота, аммиака и воды.

Бесцветные кристаллы ацетилацетоната диметилзолота (температура плавления 42 °С) получают по обменной реакции



$$((CH_3)_2AuI)_2 + 2Tl(acac) \xrightarrow{\text{Бензол}} 2(CH_3)_2Au(acac) + 2TlI\downarrow$$

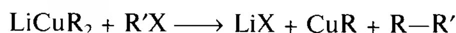
Добавление трифенилфосфина приводит к изменению типа координации дикетонат-иона* (процесс протекает ассоциативно):



* *Komiya S., Kochi J. K.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — V. 99. — P. 3695.

Металлоорганические соединения элементов 11-й группы

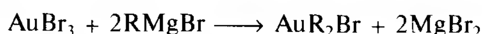
При взаимодействии галогенидов меди(I) с литийорганическими соединениями или реактивами Гриньяра образуются вещества с σ-связью Cu—C. Метилмедь $CuCH_3$ представляет собой желтое взрывчатое вещество с полимерной структурой, устойчивость которого возрастает при координации фосфина. Белый порошок фенилмеди CuPh получают декарбоксилированием перфторбензоата меди в хинолине. В органическом синтезе для наращивания углеродного скелета используют литийалкилкупраты:



$$LiCuR_2 + R'X \longrightarrow LiX + CuR + R{-}R'$$

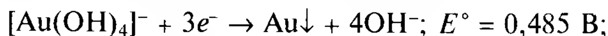
Соединения алкилсеребра(I) менее устойчивы, а для золота вообще неизвестны.

Алкильные производные золота(III) — AuR_3, AuR_2X, $AuRX_2$ (X — галоген), из которых наиболее устойчиво AuR_2Br, получают из тригалогенидов:



$$AuBr_3 + 2RMgBr \longrightarrow AuR_2Br + 2MgBr_2$$

Соединения золота(III) являются сильными окислителями, хотя инертность многих комплексов обеспечивает их кинетическую устойчивость. Так, согласно значениям стандартных электродных потенциалов тетрагидроксоаурат(III) должен вытеснять из воды кислород:

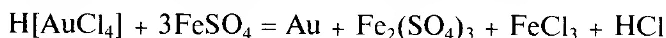


$$[Au(OH)_4]^- + 3e^- \rightarrow Au\downarrow + 4OH^-;\ E° = 0{,}485\ В;$$



$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-;\ E° = 0{,}401\ В;$$

поэтому водные растворы ауратов при хранении медленно разлагаются, выделяя мелкий черный(!) осадок металлического золота. Однако при внесении восстановителей из большинства растворов соединений золота(III) выделяется металл в форме коллоидного раствора или осадка:



$$H[AuCl_4] + 3FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl$$

В ряде случаев удается провести неполное восстановление до соединений золота(I):



$$H[AuCl_4] + 3KI = AuI\downarrow + I_2 + HCl + 3KCl$$

Высокотемпературные сверхпроводники

Сверхпроводимость — это свойство материалов полностью терять электрическое сопротивление, т.е. переносить электрический ток без потерь. Температуру, ниже которой вещество переходит в сверхпроводящее состояние, называют *критической* (T_c). Она является индивидуальным свойством каждого сверхпроводника. Явление сверхпроводимости в 1911 г. обнаружил голландский физик Х. Каммерлинг-Оннес, измеряя электрическое сопротивление ртути, которое при температуре 4,1 К скачком понижается до неизмеримо малых значений. За это открытие в 1913 г. ученому была присуждена Нобелевская премия.

Сверхпроводимостью обладают более тысячи металлических сплавов, среди них есть такие, отдельным компонентам которых это свойство не присуще. Сверхпроводимость проявляется у ряда проводящих органических полимеров, у соединений фуллерена C_{60} с щелочными металлами. В 2001 г. сверхпроводимость обнаружена и у борида магния MgB_2. Однако все эти материалы характеризуются низкими критическими температурами — менее 30 К.

Существенный прорыв произошел в 1986 г. после открытия сверхпроводимости у оксидных керамических материалов $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ швейцарскими физиками Й. Беднорцем и К. Мюллером, удостоенными в 1987 г. Нобелевской премии по физике. За несколько лет были синтезированы оксидные сверхпроводники $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, критическая температура которых превышает температуру кипения азота, т.е. они проявляют сверхпроводящие свойства при погружении в сосуд с жидким азотом. Сотрудниками химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова проф. Е.В.Антиповым и С.Н.Путилиным открыт новый класс сверхпроводников на основе ртутьсодержащих соединений, одно из которых ($HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$) является рекордсменом с максимальной критической температурой T_c = 135 К. Под давлением 350 тыс. атм критическая температура этого сверхпроводника достигает 164 К — что лишь на 19 К уступает минимальной температуре, измеренной в Антарктиде (рис. 7.34).

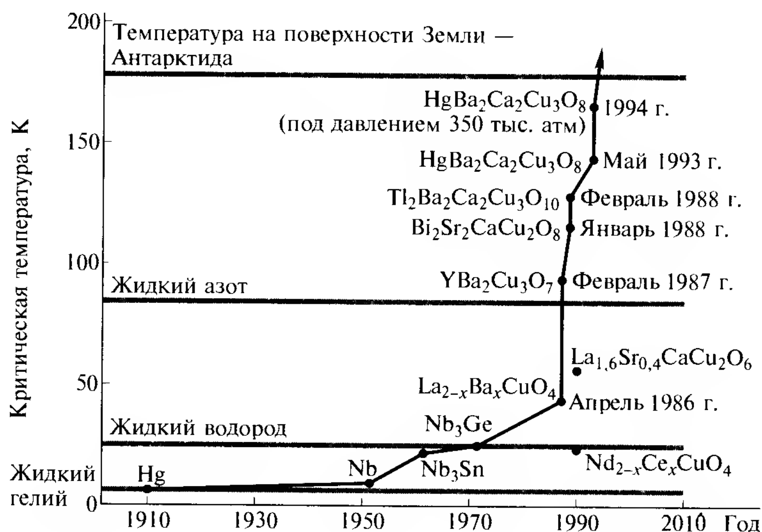


Рис. 7.34. История создания новых поколений сверхпроводников

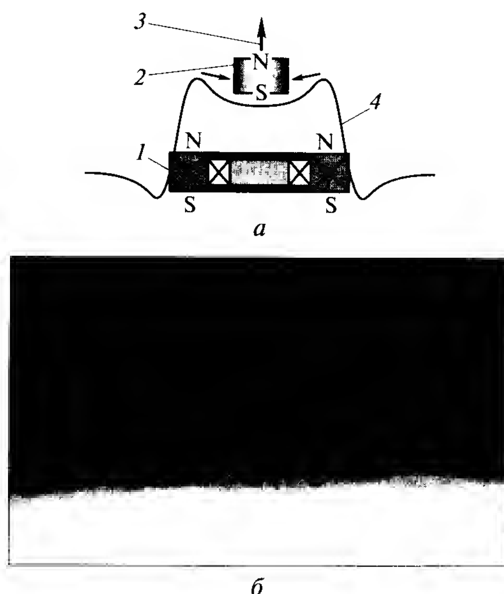


Рис. 7.35. Схема возникновения левитации (*а*) и «парение» таблетки сверхпроводника (*б*):

1 — внешний магнит из сверхпроводника; *2* — диск из сверхпроводника; *3* — сила левитации; *4* — профиль распределения магнитного поля над магнитом

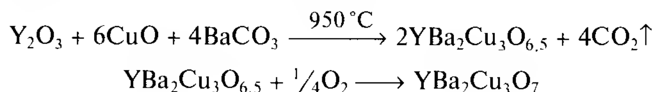
Все эти материалы получили название *высокотемпературных сверхпроводников* (ВТСП).

Область сверхпроводящего состояния вещества ограничена не только критической температурой, но и другими критическими параметрами: восприимчивостью магнитного поля, плотностью тока. Примечательно, что вещество в сверхпроводящем состоянии является идеальным диамагнетиком и полностью выталкивает силовые линии магнитного поля, создаваемого извне.

Явление выталкивания сверхпроводника из внешнего магнитного поля названо *эффектом Мейсснера*. Оно приводит к появлению сил *левитации* (рис. 7.35), т. е. «парению» (зависанию) пластины из сверхпроводника без механического контакта с внешним магнитом. Сверхпроводник может висеть не только над магнитом, но и под ним, будучи зафиксированным фактически в любом положении. В настоящее время сконструированы поезда, использующие сверхпроводящие магниты и передвигающиеся со скоростью до 500 км/ч без контакта с рельсами.

В общем случае переход в сверхпроводящее состояние при понижении температуры классифицируется как частный случай фазового перехода порядок—беспорядок, называемый в данном случае бозе-конденсацией.

Наиболее известный высокотемпературный сверхпроводник представляет собой купрат иттрия-бария состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $0 \le \delta \le 1$, образующийся при спекании оксидов или солей иттрия, бария и меди:



$$Y_2O_3 + 6CuO + 4BaCO_3 \xrightarrow{950\,^\circ C} 2YBa_2Cu_3O_{6.5} + 4CO_2\uparrow$$

$$YBa_2Cu_3O_{6.5} + {}^1\!/\!_4O_2 \longrightarrow YBa_2Cu_3O_7$$

Для этого соединения впервые был достигут рекорд, позволивший повысить критическую температуру до 92 К — выше температуры кипения азота (77 К). Именно поэтому изучению его свойств за последние двадцать лет посвящено более двадцати тысяч научных статей. При $\delta = 1$ вещество $YBa_2Cu_2^{+2}Cu^{+3}O_7$ имеет структуру перовскита, из которой удалена часть атомов кислорода (рис. 7.36). Из формулы вещества следует, что в нем присутствуют атомы меди в разных степенях окисления, занимающие различные позиции. В основе структуры лежат парные слои квадратных пирамид $[Cu^{+2}O_5]$, связанные квадратами $[Cu^{+3}O_4]$ через общие вершины. Кристаллическая решетка имеет ромбическую симметрию. Как было показано в многочисленных работах, сверхпроводимость при температуре 90—94 К обеспечивается именно этой ромбической фазой, устойчивой в ин-

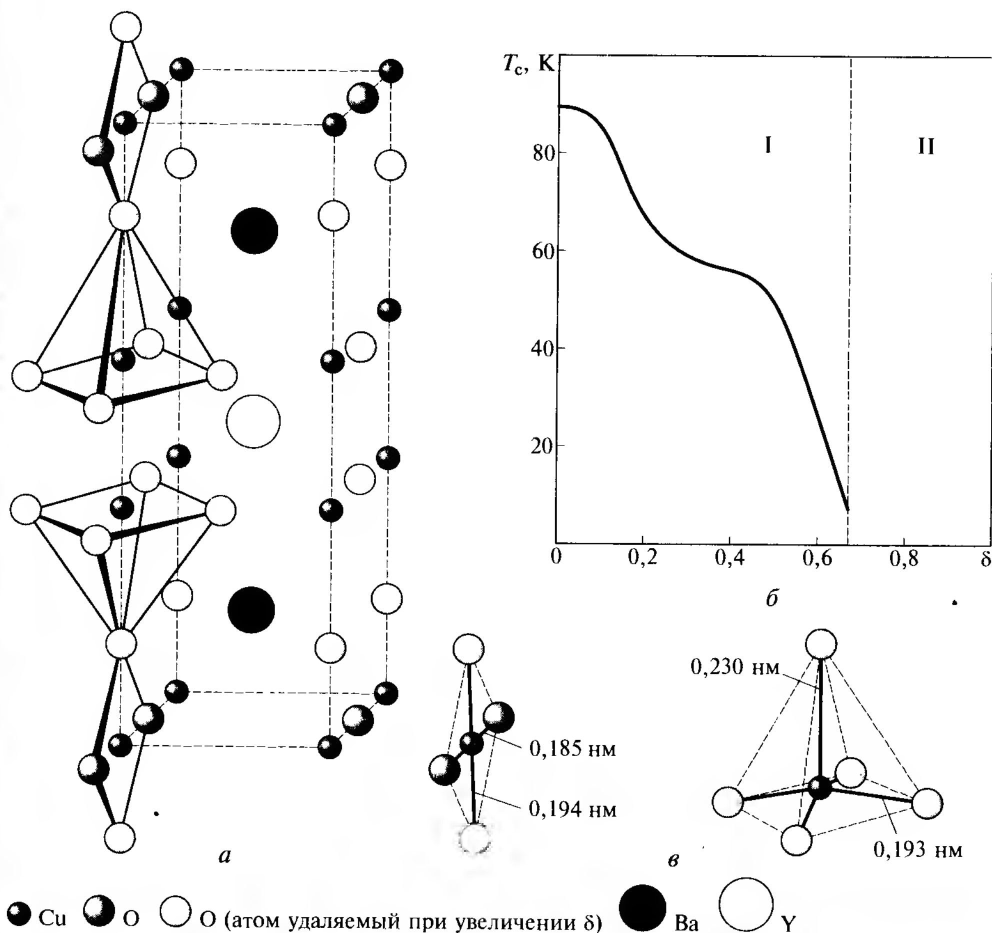
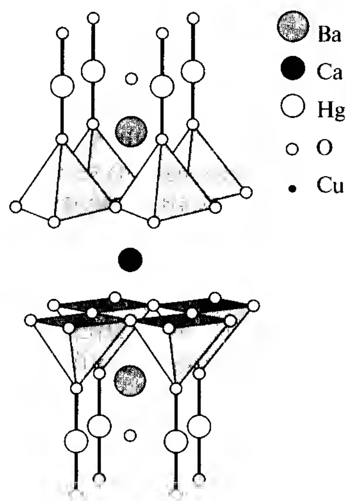


Рис. 7.36. Сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$:

а — структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; *б* — зависимость критической температуры (T_c) от параметра δ (I — ромбическая фаза; II — тетрагональная фаза); *в* — координационное окружение атомов меди при $\delta = 0$

Рис. 7.37. Структура ртутного сверхпроводника $HgBa_2Cu_2O_{6+\delta}$



тервале $0 \leq \delta \leq 0,65$. Потеря атомов кислорода, расположенных в квадратах $[Cu^{+3}O_4]$, приводит к одновременному восстановлению ионов Cu^{3+} до Cu^{+}. Значение $\delta = 0,5$ формально соответствует степени окисления меди в этом слое +2. При более высоких значениях параметра нестехиометрии структура становится тетрагональной и вещество теряет сверхпроводимость, превращаясь в полупроводник (фаза $YBa_2Cu_2^{+2}Cu^{+1}O_6$). Таким образом, возникновение сверхпроводимости напрямую связано с наличием в соединении атомов меди в степени окисления +3, объединенных в слои посредством атомов кислорода. Металлическая проводимость вызвана перекрыванием вакантных $d_{x^2-y^2}$-орбиталей иона Cu^{3+} и заполненных $2p$-орбиталей кислорода, которое оказывается максимальным вдоль линейных связей O—Cu—O. Принято считать, что это приводит к перемещению положительно заряженных дырок в зоне проводимости $[CuO_2]$-плоскостей. Их концентрация задается переносом заряда с участием апикального атома кислорода, в то время как окисление Cu^{2+} до Cu^{3+} происходит во фрагменте структуры CuO_2—BaO—CuO_x, действующем в качестве своеобразного резервуара. В ртутных сверхпроводниках атомы меди находятся в центрах октаэдров или квадратных пирамид, образованных атомами кислорода (рис. 7.37). Атомы кислорода в слое с катионами ртути создают концентрацию дырок в зоне проводимости, необходимую для проявления сверхпроводимости.

Известны и так называемые «электронные ВТСП» на основе купрата неодима, например $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-\delta}$ с критической температурой 24 К, в котором степень окисления меди меньше двух, а носителями заряда выступают электроны.

Практическое применение сверхпроводников в электронике связано с разработкой сверхчувствительных детекторов магнитного поля (сквидов), позволяющих регистрировать биотоки мышц сердца и коры головного мозга. Другое важное направление — создание проводов, генераторов и преобразователей электрической энергии в промышленных масштабах. Несмотря на достигнутые успехи, практическое использование сверхпроводящих материалов пока ограничено из-за высокой стоимости, химической нестабильности, недостаточных функциональных параметров материалов*.

---

* *Третьяков Ю.Д.* // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 3. — С. 75; *Антипов Е. В., Путилин С. Н.* // Природа. — 1994. — № 10. — С. 3; *Швейкин Г. П., Губанов В. А., Фотиев А. А. и др.* Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. — М.: Наука, 1990; *Мнеян М. Г.* Сверхпроводники в современном мире. — М.: Просвещение, 1991; *Simon A.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1997. — V. 36. — P. 1788.

7.7. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 11-Й ГРУППЫ

Устойчивость галогенидов металлов 11-й группы в целом соответствует устойчивости кислородных соединений: для меди характерны дигалогениды (иодид CuI_2 не существует), для серебра — моногалогениды, для золота — моно- и тригалогениды (табл. 7.7, 7.8). Из галогенидов металлов с более высокими степенями окисления (+5, +7) известны лишь фториды.

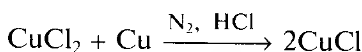
Моногалогениды MX получены для всех металлов группы со всеми галогенами, за исключением фторидов меди(I) и золота(I)*.

Галогениды меди(I). Моногалогениды меди получают восстановлением солей меди(II). Так, при пропускании сернистого газа через раствор медного купороса, содержащий хлорид, бромид или иодид натрия, выпадает белый осадок галогенида меди(I):



$$2CuSO_4 + 2NaX + SO_2 + 2H_2O \overset{t}{=} 2CuX\downarrow + 2NaHSO_4 + H_2SO_4 \ (X = Cl, Br, I)$$

Другим методом получения монохлорида меди(I) служит сопропорционирование:



$$CuCl_2 + Cu \xrightarrow{N_2,\ HCl} 2CuCl$$

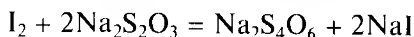
При кипячении меди в солянокислом растворе хлорида меди(II) образуется бесцветный раствор дихлорокупрата(I). При разбавлении его водой хлорид CuCl выделяется в виде белого осадка, при длительном хранении раствора в склянке с клапаном Бунзена вырастают крупные бесцветные кристаллы CuCl.

Иодид меди(I) может быть получен прямым взаимодействием сульфата меди с иодидом:



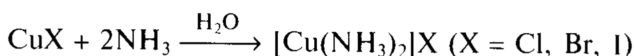
$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2\downarrow + 2K_2SO_4$$

Для удаления иода осадок промывают раствором тиосульфата натрия:



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Все моногалогениды меди имеют структуру сфалерита, в которой катионы находятся в тетраэдрических пустотах трехслойной плотнейшей шаровой упаковки анионов. Тетраэдрическая геометрия характерна и для многих комплексных соединений меди(I): такое расположение лигандов обеспечивает их минимальное отталкивание при отсутствии стабилизации кристаллическим полем. Все моногалогениды мало растворимы в воде, но могут быть переведены в раствор при помощи комплексообразования:



$$CuX + 2NH_3 \xrightarrow{H_2O} [Cu(NH_3)_2]X \ (X = Cl, Br, I)$$

---

* Фторид золота(I) зафиксирован лишь масс-спектрометрически в газофазных продуктах разложения трифторида AuF_3; см.: *Schroder D., Hrusak J., Tornieporth-Oetting I.C.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1994. — V. 33. — P. 212.

Таблица 7.7

Галогениды металлов 11-й группы*

Степень окисления	Cu	Ag	Au
+1	CuCl, CuBr, CuI	AgF, AgCl, AgBr, AgI	AuF, AuCl, AuBr, AuI
+2	CuF_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$	AgF_2	AuF_2
+3	CuF_3 (?)	AgF_3	AuF_3, Au_2Cl_6, Au_2Br_6
+5	—	—	AuF_5
+7	—	—	AuF_7

* Известны также $Ag^{+1}Ag^{0}F$, $Ag^{+2}[Ag^{+3}F_4]_2$, $Au^{+2}[Au^{+3}F_4]_2$, $Au^{+1}Au^{+3}Cl_4$; имеется упоминание о AuF_4, AuI_3 и $CuI_{1,9}$.

Таблица 7.8

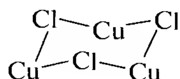
Свойства некоторых галогенидов меди, серебра и золота

Соединение	Окраска	Температура плавления, °С	Кристаллическая структура	Раствори-мость в воде*
CuCl	Бесцветная	430	Типа сфалерита	5,92
CuBr	»	489	»	8,28
CuI	»	600	»	11,96
AgF	»	435	Типа NaCl	Растворим
AgCl	»	457	»	9,75
AgBr	Бледно-желтая	434	»	12,28
AgI	Желтая	560**	Типа сфалерита***	16,08
AuI	Желто-коричневая	120**	Полимерные цепи	22,80
CuF_2	Бесцветная	770	Типа рутила	Растворим
$CuCl_2$	Темно-коричневая	596	Слоистая	»
$CuBr_2$	Черная	498	Слоистая	»
AgF_2	Темно-коричневая	690	Цепи из квадратов $[AgF_4]$	Водой разлагается
Au_2Cl_6	Красная	150**	Молекулярная	Растворим
Au_2Br_6	Красно-коричневая	200**	»	»
Au_2F_{10}	»	75	»	Водой разлагается
AuF_7	Желтая	100**	Нет сведений	То же

* Для плохорастворимых галогенидов приведено значение –lg(ПР) при температуре 20 °С.
** С разложением.
*** γ-AgI.

или при замене воды на азотдонорный растворитель, например ацетонитрил, при этом ионы меди входят в состав комплексных катионов $[Cu(CH_3CN)_4]^+$. Введение в растворы крупных анионов — перхлората или гексафторфосфата позволяет выделить их в кристаллическом виде.

В инертной атмосфере галогениды меди(I) термически устойчивы. Так, хлорид меди CuCl, имеющий белую окраску, при температуре 178 °С претерпевает фазовый переход, становясь ярко-синим, при 450 °С плавится в темно-зеленую жидкость, а при 1210 °С закипает, переходя в пар в виде шестичленных циклических молекул (угол Cu—Cl—Cu равен примерно 90°):



Подобно другим соединениям меди(I) моногалогениды легко окисляются кислородом воздуха, особенно быстро — во влажном виде. Так, поступающий в продажу хлорид меди(I) часто имеет желто-зеленую окраску, свойственную соединениям меди(II). Для очистки его кипятят с медными стружками в солянокислом растворе, а затем высаливают водой или кристаллизуют в инертной атмосфере.

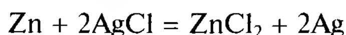
Галогениды серебра(I). Хлорид, бромид и иодид серебра выпадают из раствора нитрата серебра при действии на него галогенид-ионов в виде тяжелых творожистых осадков белого (хлорид), бледно-желтого (бромид) и желтого (иодид) цвета, не растворимых в кислотах. Фторид AgF, напротив, очень хорошо растворим в воде (180 г AgF в 100 г воды при температуре 25 °С), что объясняется ионным характером связи Ag—F и высокой энергией гидратации маленького иона F^-. В отличие от других галогенидов фторид способен образовывать гидраты $AgF \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 4).

Все галогениды серебра могут быть получены прямым синтезом из простых веществ. Препаративным методом синтеза фторида служит растворение мелкодисперного серебра в смеси плавиковой кислоты и пероксида водорода, а также растворение карбоната серебра(I) в плавиковой кислоте. При упаривании раствора вещество выделяется в виде белой слоистой кристаллической массы, которая с трудом измельчается в порошок.

Фторид, хлорид и бромид серебра кристаллизуются в структуре типа NaCl, иодид с аналогичной структурой может быть получен лишь при высоком давлении. В обычных условиях устойчива γ-модификация иодида серебра со структурой типа сфалерита, аналогичной структуре галогенидов меди(I); при температуре 136 °С она переходит в β-AgI со структурой вюрцита. Эта модификация изотипна гексагональной модификации льда и поэтому используется для создания центров кристаллизации переохлажденных водяных паров в облаках, инициирующих выпадение осадков. При температуре выше 146 °С β-AgI превращается в объемно-центрированную кубическую α-модификацию, анионная часть решетки которой упорядочена, а катионы Ag^+ распределены статистически и обладают высокой подвижностью. Это приводит к возникновению катионной электропроводности, которая при фазовом переходе увеличивается почти в 4 000 раз.

При хранении на свету хлорид, бромид и иодид серебра темнеют, так как постепенно разлагаются на простые вещества. Окислительные свойства гало-

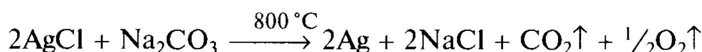
генидов проявляются в реакциях с восстановителями. Так, добавление воды в сухую смесь цинковой пыли с хлоридом серебра вызывает бурную реакцию



$$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$$

протекающую несмотря на низкую растворимость AgCl.

Сплавление хлорида серебра с содой и селитрой используют для регенерации серебра из остатков:



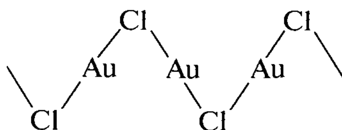
$$2AgCl + Na_2CO_3 \xrightarrow{800\,°C} 2Ag + 2NaCl + CO_2\uparrow + {}^1/_2O_2\uparrow$$

По другому способу серебро осаждают действием на хлорид щелочным раствором глюкозы или формалина:



$$4AgCl + CH_2O + 6NaOH = 4Ag\downarrow + Na_2CO_3 + 4NaCl + 4H_2O$$

Галогениды золота(I). Хлорид, бромид и иодид золота(I) в отличие от аналогичных соединений меди и серебра при нагревании или при взаимодействии с водой разлагаются. Все они имеют полимерную структуру с зигзагообразными цепочками, обеспечивающими линейную координацию атома золота:



Таким образом, связь Au—X носит преимущественно ковалентный характер, что принципиально отличает эти вещества от моногалогенидов других элементов 11-й группы.

При синтезе соединений Au(I) и Cu(I) в качестве восстановителя применяют иодид-ион.

Хлорид золота, получаемый разложением карбонила Au(CO)Cl или нагреванием Au_2Cl_6 до 95 °С в токе азота, при хранении медленно диспропорционирует:



$$6AuCl = 4Au + Au_2Cl_6$$

при температуре 200 °С разлагается на простые вещества. Хлорид золота(I) реагирует с водой:



$$3AuCl + H_2O = 2Au\downarrow + H[Au(OH)Cl_3]$$

поэтому это вещество хранят в эксикаторе. Желтые кристаллы иодида AuI, образующиеся при восстановлении золотохлороводородной кислоты иодидами, более устойчивы к действию воды.

Моногалогениды металлов 11-й группы. Образование хлоридов, бромидов и иодидов всех металлов 11-й группы в степени окисления +1 из простых веществ в первом приближении можно представить как результат взаимодействия заполненных *d*-орбиталей металла и вакантных молекулярных орбита-

лей молекулы галогена. С ростом атомных радиусов галогена и металла за счет усиления перекрывания *d*-орбиталей металла и разрыхляющих π-молекулярных орбиталей молекулы галогена увеличиваются ковалентная составляющая химической связи М—Х и энергия кристаллической решетки. Это приводит к уменьшению растворимости, которая оказывается минимальной у иодида золота, обусловливая его устойчивость по отношению к воде. Увеличение ковалентности объясняет и углубление окраски в ряду AgCl — AgBr — AgI, вызванное смещением полосы переноса заряда из ультрафиолетовой в видимую область спектра.

Отметим, что растворимость в воде галогенидов щелочных металлов, расположенных в короткопериодном варианте таблицы в одной группе с медью, серебром и золотом, уменьшается в обратном порядке, так что наименее растворимым будет LiF. Это обусловлено ионным характером связи в этих соединениях и соответственно уменьшением энергии кулоновского взаимодействия с увеличением ионных радиусов.

Связь М—Х ослабевает в ряду Cu—Ag—Au, и устойчивость соединений уменьшается: галогениды золота при плавлении разлагаются на простые вещества.

Благодаря наличию заполненного d^{10}-подуровня и возможности π-акцепторного взаимодействия с «мягкими» лигандами (Cl^-, Br^-, I^-, NH_3, $S_2O_3^{2-}$, CN^-, SCN^-) моногалогениды переходят в раствор. Протекание реакций определяется значениями констант устойчивости образующихся комплексов и растворимостью галогенидов. Поскольку растворимость галогенидов уменьшается с ростом атомного радиуса галогена, аммиак переводит в раствор лишь хлорид и бромид серебра:



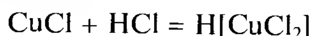
$$MX + 2NH_3 \cdot H_2O(\text{конц.}) = [M(NH_3)_2]^+ + X^- + 2H_2O \quad (X = Cl,\ Br)$$

причем полное растворение бромида происходит только при добавлении большого избытка аммиака. Иодид серебра в водном растворе аммиака вообще не растворим*. Расчетом можно доказать, что, например, концентрация ионов Ag^+ в насыщенном растворе иодида серебра недостаточна для образования аммиаката $[Ag(NH_3)_2]^+$, константа устойчивости которого $K_{уст} = 1{,}7 \cdot 10^7$. Поскольку устойчивость тиосульфатных комплексов гораздо выше устойчивости аммиакатов, в водных растворах тиосульфата растворимы все моногалогениды меди и серебра. Эта реакция используется в черно-белой фотографии для удаления с фотопленки и фотобумаги остатков галогенида:

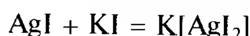


$$AgI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaI$$

Моногалогениды растворяются в концентрированных растворах галогеноводородных кислот или их солей:



$$CuCl + HCl = H[CuCl_2]$$



$$AgI + KI = K[AgI_2]$$

а также при обработке цианидами щелочных металлов:



$$AuI + 2NaCN = Na[Au(CN)_2] + NaI$$

---

* В отличие от AgI иодид меди(I) CuI растворим в избытке NH_3.

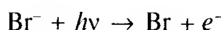
Серебряная фотография

Для изготовления светочувствительных пленок стабилизированную желатином эмульсию из мелкозернистых галогенидов серебра с размером частиц до 1 мкм, т.е. содержащих примерно по 10^{12} атомов металла, наносят на прозрачную пленку. Чаще всего используют бромид AgBr, поскольку иодид обладает слишком высокой, а хлорид — слабой чувствительностью к свету (рис. 7.38).

Фотографический процесс состоит из следующих стадий: 1) получение «скрытого» изображения; 2) проявление, или получение негатива; 3) закрепление, или фиксирование, изображения; 4) изготовление отпечатков.

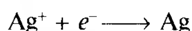
Рассмотрим эти стадии.

1. При фотографировании под действием света ион Br^- теряет электрон:



$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e^-$$

и на поверхности светочувствительного зерна восстанавливается серебро:



$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

которое выделяется на дефектах кристаллической решетки зерна: дислокациях, вакансиях и т.д. Желатиновый сенсибилизатор связывает выделяющийся галоген, а также увеличивает чувствительность слоя. В местах попадания световых лучей образуются кластеры металлического серебра, но число их столь мало, что они оказываются невидимыми — они формируют «скрытое» изображение.

2. Процесс проявления заключается в усилении «скрытого» изображения. С этой целью увеличивают количество металлического серебра, обрабатывая экспонированную фотопленку мягким восстановителем, чаще всего 1,4-гидрохиноном $C_6H_4(OH)_2$. Этот процесс катализируют кластеры серебра, которые уже образовались при фотографировании. Восстановление на них протекает в 10^{10} раз быстрее, чем в тех местах, где фоточувствительный слой не освещался. В результате этого практически все серебро на экспонированных участках слоя оказывается восстановленным. Неравномерность почернения при проявлении приводит к образованию рисунка фотографируемого объекта, но его наиболее освещенным участкам отвечают темные места, и наоборот. Светопередача на пленке оказывается обратной по отношению к оригиналу, поэтому такой снимок называют *негативом*.

3. Для предохранения от восстановления, почернения и потери исходного снимка неразложившийся бромид серебра, оставшийся на пленке, удаляют с помощью фиксажа $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в виде тиосульфатного комплекса:

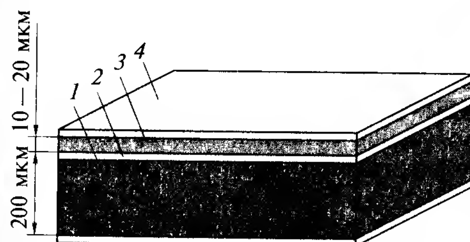


$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

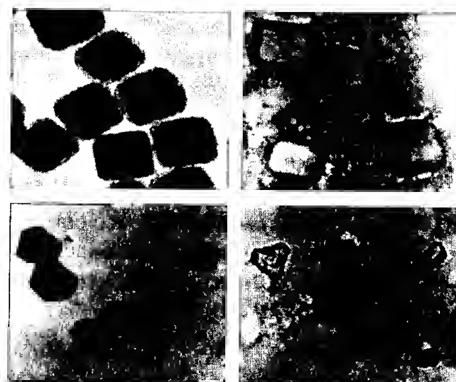
После такой обработки и промывки водой серебро находится в виде металла, и пленка «не боится» света.

4. При изготовлении отпечатков через негатив пропускают свет, который попадает на фотобумагу с нанесенным на нее фоточувствительным слоем. Благодаря этому светопередача обращается — темным местам негатива на фотобумаге соответствуют светлые, и наоборот. Далее повторяют операции проявления и закрепления. Таким путем получают черно-белые снимки.

Светочувствительная пленка для изготовления цветных фотографий формируется из трех слоев, каждый из которых состоит из галогенидов серебра и



а



б

Рис. 7.38. Черно-белая фотография:

а — строение фотопленки (*1* — основа (целлулоид); *2* — желатин (обеспечивает адгезию); *3* — фотоэмульсия (AgBr, AgI); *4* — защитная пленка); *б* — кристаллы бромида серебра

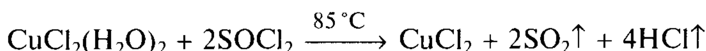
сенсибилизаторов, обеспечивающих чувствительность каждого слоя к разным участкам видимого спектра. Непосредственно к пленке-носителю расположен слой, поглощающий красную, далее — слой, поглощающий зеленую, и, наконец, третий наружный слой, поглощающий синюю часть видимого спектра.

Галогениды серебра расходуются фотопромышленностью в больших количествах. Поэтому актуальной становится регенерация серебра из отходов, разработка новых несеребряных фотоматериалов. Радикально изменило ситуацию создание цифровых фотоаппаратов, где регистрируемое изображение преобразуется в электрический сигнал, который с помощью компьютера переводят в черно-белое или цветное изображение.

Галогениды меди(II). Среди дигалогенидов, как и следовало ожидать исходя из наиболее устойчивых степеней окисления, наибольшее значение имеют соединения меди. Известны фторид, хлорид и бромид, в то время как иодид получить не удается*, по крайней мере, в водном растворе из-за окисления иодид-ионов катионами Cu^{2+}. Бесцветный фторид CuF_2 кристаллизуется в искаженной структуре рутила, построенной из нерегулярных октаэдров $[CuF_6]$, объединенных вершинами. Интересно, что четыре атома фтора в экваториальной плоскости расположены дальше от атома меди, чем атомы фтора, находящиеся сверху и снизу, что соответствует не растяжению, а сжатию октаэдра вдоль оси z. Хлорид $CuCl_2$ и бромид $CuBr_2$ имеют слоистую структуру, составленную из квадратов $[CuCl_4]$, объединенных общими ребрами в плоские ленты. Каждый атом меди дополняет свою конфигурацию до октаэдрической, взаимодействуя с атомами галогена из соседних лент, расположенных сверху и снизу.

* Фаза CuI_2 не охарактеризована методом рентгенофазового анализа. Имеется сообщение о получении фазы нестехиометрического состава $CuI_{1,9}$. Энтальпия реакции $CuI_2 = CuI + \frac{1}{2}I_2$ оценена +25 кДж/моль. Иодид меди(II) удается стабилизировать в виде комплекса $CuI_2(bipy)_2$; см.: *Burdett J. K., Sevov S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — V. 117. — P. 12788.

Безводные дигалогениды меди получают взаимодействием простых веществ, обезвоживанием гидратов нагреванием в высоком вакууме, в токе галогеноводорода, обработкой хлоридом тионила:



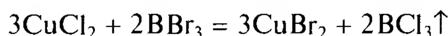
$$CuCl_2(H_2O)_2 + 2SOCl_2 \xrightarrow{85\,°C} CuCl_2 + 2SO_2\uparrow + 4HCl\uparrow$$

или действием хлористого (бромистого) ацетила на раствор ацетата меди в ледяной уксусной кислоте и уксусном ангидриде:



$$Cu(CH_3COO)_2 + 2CH_3COCl = CuCl_2 + 2(CH_3CO)_2O$$

Бромид можно получить из хлорида по обменной реакции



$$3CuCl_2 + 2BBr_3 = 3CuBr_2 + 2BCl_3\uparrow$$

Образующийся трихлорид бора летуч и легко удаляется из сферы реакции, смещая равновесие вправо.

Хлорид и бромид меди(II) подобно многим другим ее соединениям окрашивают пламя в изумрудно-зеленый цвет. Считается, что окраска связана с переходами электронов с $3d$- на $4s$-орбиталь в ионе Cu^+, образующемся при восстановлении меди(II) в плазме пламени. Галогениды меди(II) хорошо растворимы в воде, спиртах, ацетоне, пиридине. Из водных растворов они кристаллизуются в виде кристаллогидратов состава $[CuF_2(H_2O)_2]$, $[CuCl_2(H_2O)_2]$, $[CuBr_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, представляющих собой цепочечные полимеры с мостиковыми атомами галогена (рис. 7.39). Интересно, что в структурах хлорида и бромида тетрагонально искаженные октаэдры не вытянуты вдоль оси z, как это обычно наблюдается в комплексах меди(II), а сжаты, что вызвано крупным размером галогенид-ионов.

Благодаря одновременному присутствию в координационной сфере меди двух лигандов дигидрат хлорида меди имеет бирюзовую окраску, а при растворении в небольшом количестве воды дает зеленые растворы, в которых присутствует значительное количество смешанных аквахлоридных комплексов. Лишь при разбавлении водой их окраска меняется на голубую за счет образования акваионов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Если в такой раствор внести твердый

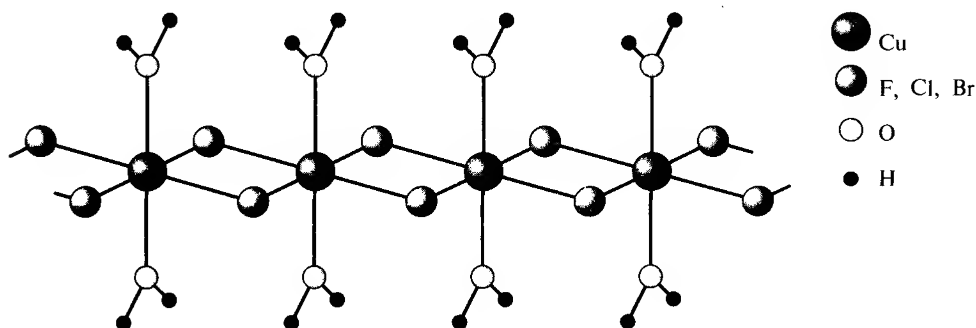
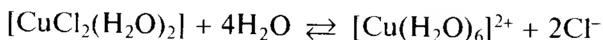


Рис. 7.39. Строение дигидратов $CuX_2(H_2O)_2$ (X = F, Cl, Br) (в структуре хлорида расстояния Cu—Cl 0,228 и 0,293 нм, Cu—O 0,194 нм)

хлорид натрия, окраска вновь станет зеленой за счет смещения равновесия влево:

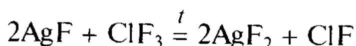


$$[CuCl_2(H_2O)_2] + 4H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$$

При действии щелочей из растворов галогенидов могут быть выделены осно́вные соли, например $Cu(OH)Cl$, $Cu_2(OH)_3Cl$, $Cu_2(OH)_3Br$.

Галогенидные комплексы меди(II) описаны в подразд. 7.6.

Галогениды серебра(II) и золота(II). Среди дигалогенидов серебра и золота истинным соединением, содержащим атом металла в степени окисления +2, является фторид. Он образуется при фторировании порошка монофторида в виде кристаллов стального цвета:



$$2AgF + ClF_3 \overset{t}{=} 2AgF_2 + ClF$$

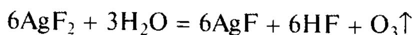
При недостатке атомов фтора вещество приобретает желто-коричневую окраску.

В структуре дифторида атомы серебра находятся в центре квадратов из атомов фтора, соединенных в плоские ленты. Антиферромагнитное взаимодействие, осуществляемое при участии *p*-орбиталей атомов фтора, приводит к тому, что магнитный момент веществ оказывается ниже ожидаемого для конфигурации d^9. Дифторид — сильный окислитель и наряду с трифторидом кобальта используется в качестве фторирующего агента при синтезе перфтороуглеводородов:



$$CH_3(CH_2)_5CH_3 + 32AgF_2 = CF_3(CF_2)_5CF_3 + 32AgF + 16HF$$

Водой вещество AgF_2 разлагается с выделением смеси кислорода и озона:



$$6AgF_2 + 3H_2O = 6AgF + 6HF + O_3\uparrow$$

а в жидком фтороводороде растворяется с частичной ионизацией. При добавлении в такой раствор сильной кислоты Льюиса, например пентафторида сурьмы, удается выделить темно-синие кристаллы соли $[AgF][SbF_6]$, содержащие зигзагообразные цепи с линейными фрагментами F—Ag—F, по строению напоминающими моногалогениды золота. Известно также соединение $Ag[SbF_6]_2$, в котором атом серебра находится в центре искаженного октаэдра, образованного атомами фтора*.

Кислотные свойства дифторида серебра проявляются в реакциях с типичными основаниями Льюиса — фторидами щелочных металлов. Продукты их взаимодействия — фтороаргентаты(II), например $K[AgF_3]$, $K_2[AgF_4]$, — парамагнитные вещества, разлагающиеся водой.

Дихлорид золота, образующийся в виде черных кристаллов при действии на раствор хлорида золота(III) в хлористом тиониле стехиометрическим количеством оксида углерода, — это на самом деле смешанный хлорид золота(I, III). Он построен из циклических молекул Au_4Cl_8, представляющих собой два плоских квадрата $[Au^{+3}Cl_4]$, расположенных в параллельных плоскостях и соединенных двумя атомами золота(I) (рис. 7.40, *а*).

---

* *Gantar D., Leban I., Frlec B.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1987. — P. 2379.

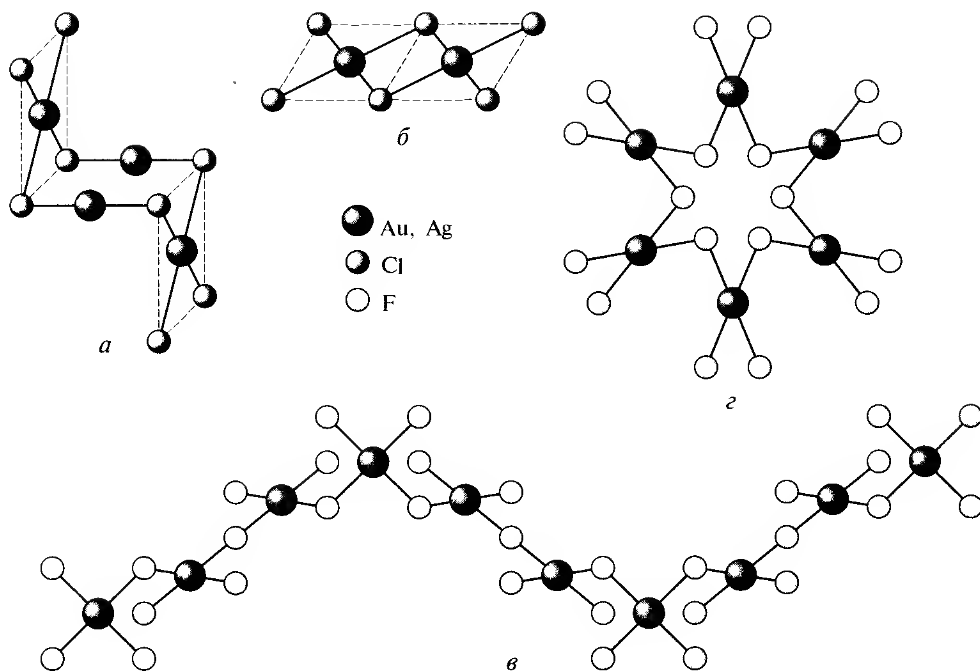


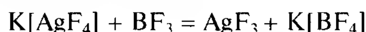
Рис. 7.40. Строение галогенидов золота и серебра:
а — Au_4Cl_8; *б* — Au_2Cl_6; *в*, *г* — MF_3, M = Ag, Au (вид на цепь вдоль разных осей ячейки)

Галогениды золота(III). Среди тригалогенидов наиболее важны соединения золота, соответствующие самой устойчивой положительной степени окисления металла.

Трифторид золота AuF_3 впервые был получен при нагревании до 300 °С сольвата $AuF_3 \cdot BrF_3$ — продукта растворения золота во фториде брома(III). Также он может быть синтезирован взаимодействием простых веществ. В вакууме при температуре 300 °С фторид возгоняется, оседая в виде золотисто-желтых игольчатых кристаллов.

Каждый атом золота находится в центре квадрата из атомов фтора. Отдельные такие квадраты соединены сторонами в спиральные цепи (рис. 7.40, *в*), которые благодаря слабым дополнительным взаимодействиям атомов золота с атомами фтора из соседних звеньев цепи образуют длинные трубки, при виде сбоку напоминающие звезду Давида (рис. 7.40, *г*).

Аналогичное строение имеет и красный трифторид серебра AgF_3, полученный под руководством проф. Н. Бартлетта по реакции



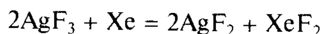
$$K[AgF_4] + BF_3 = AgF_3 + K[BF_4]$$

Исходный тетрафтороаргентат(III) был получен фторированием смеси нитратов калия и серебра. Трифторид серебра неустойчив и даже при комнатной температуре медленно выделяет фтор, превращаясь в смешанный фторид $Ag[AgF_4]_2$*. Имеются све-

* *Bartlett N., Zemva B., Lutar K.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — V. 113. — P. 4192; Inorg. Chem. — 1995. — V. 34. — P. 2692.

дения о том, что он образуется при низкотемпературном окислении серебра под действием O_2F_2. И в данном случае реакция проходит через стадию образования тетрафтороаргентата(III), на этот раз в виде соли оксигенила $O_2^+[AgF_4]^-$.

Трифторид серебра является настолько сильным окислителем, что взаимодействует даже с ксеноном:



$$2AgF_3 + Xe = 2AgF_2 + XeF_2$$

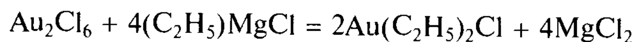
Ранее был описан также неустойчивый трифторид меди CuF_3, красные кристаллы которого получают действием фтороводорода на гексафторокупрат(III) $K_3[CuF_6]$ при температуре –60 °С. В современной литературе сведений об этом веществе не найдено.

Хлорид и бромид золота(III) могут быть получены прямым синтезом. Для синтеза хлорида над золотом, нагретым до 240 °С, быстро пропускают ток хлора. Вещество оседает в холодной зоне в виде красных кристаллов. Повышение температуры до 260 °С приводит к частичному превращению продукта в монохлорид. Красно-коричневый бромид образуется при экзотермической реакции между порошком золота и жидким бромом.

Устойчивость тригалогенидов понижается от фторида к иодиду (существование последнего вызывает сомнения). Это объясняется усилением восстановительных свойств галогенид-иона, вступающего с атомом золота(III) во внутримолекулярную окислительно-восстановительную реакцию.

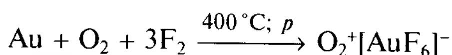
Хлорид и бромид золота(III) в твердом виде и в пара́х состоят из димеров Au_2X_6, представляющих собой два плоских квадрата, соединенных общей стороной (рис. 7.40, *б*). При растворении в воде они дают красные растворы, содержащие ионы $[AuX_3(OH)]^-$. Добавление галогеноводородной кислоты приводит к смещению равновесия в сторону тетрагалогеноауратов $[AuX_4]^-$, цвет раствора при этом меняется на желтый.

Фторид золота(III) наряду с трифторидом серебра используют как мощный фторирующий агент. Трихлорид золота служит удобным исходным веществом для синтеза различных соединений золота, в том числе и золотоорганических:



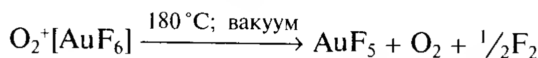
$$Au_2Cl_6 + 4(C_2H_5)MgCl = 2Au(C_2H_5)_2Cl + 4MgCl_2$$

Галогениды золота(V). Высшие галогениды представлены лишь фторидами золота. Красно-коричневые кристаллы пентафторида AuF_5 состоят из цепных полимеров $[AuF_6]$, в которых искаженные октаэдры объединены мостиковыми связями за счет *цис*-атомов фтора. Галогенид AuF_5 получают фторированием золота при помощи одного из самых сильных фторсодержащих окислителей — дифторида криптона (см. т. 2, с. 333) или смеси кислорода и фтора. Процесс проводят в две стадии, на первой из которых образуется гексафтороаурат(V) оксигенила:



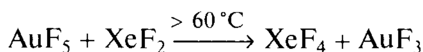
$$Au + O_2 + 3F_2 \xrightarrow{400\,^\circ C;\ p} O_2^+[AuF_6]^-$$

который разлагают нагреванием в вакууме:



$$O_2^+[AuF_6] \xrightarrow{180\,^\circ C;\ \text{вакуум}} AuF_5 + O_2 + {}^1\!/_2F_2$$

В газовой фазе пентафторид золота представляет собой димер Au_2F_{10} с двумя мостиковыми атомами фтора*. Соединение диамагнитно, что соответствует низкоспиновой октаэдрической конфигурации d^6. Это вещество является сильнейшим окислителем: воспламеняет органические вещества, окисляет дифторид ксенона:



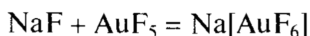
$$AuF_5 + XeF_2 \xrightarrow{> 60\,^\circ C} XeF_4 + AuF_3$$

воду:



$$AuF_5 + H_2O = 2HF + {}^1\!/_2O_2 + AuF_3$$

При взаимодействии с основными фторидами пентафторид золота проявляет кислотные свойства:



$$NaF + AuF_5 = Na[AuF_6]$$

По-видимому, пентафторид золота — более сильная кислота, чем пентафторид сурьмы; следовательно, его раствор во фтороводороде и фторосульфоновой кислоте должен по силе превосходить «магическую кислоту» (см. т. 2, с. 220). Однако проверить это не удается из-за неустойчивости раствора AuF_5: во фтороводороде он легко распадается на фтор и трифторид золота.

Гексафтороаураты(V) более устойчивы, чем пентафторид. Даже оксигенильная соль $O_2^+[AuF_6]^-$ может быть перекристаллизована без разложения из жидкого фтороводорода. Их получают окислением золота или его трифторида AuF_3:



$$2Au + 5KrF_2 + 2MF = 2M[AuF_6] + 5Kr$$

Образующиеся желтые соли содержат октаэдры $[AuF_6]^-$.

Взаимодействием пентафторида с дифторидом ксенона в жидком фтороводороде может быть получен комплекс $[Xe_2F_3]^+[AuF_6]^-$, при нагревании до 110 °С разлагающийся на XeF_6, $[XeF_5]^+[AuF_6]^-$ и AuF_3.

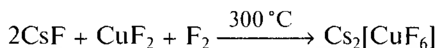
Высшие галогениды. Имеется сообщение о синтезе гептафторида золота AuF_7**. Он представляет собой желтое летучее кристаллическое вещество, легко разлагающееся на AuF_5 и F_2 и окисляющее воду с образованием Au_2O_3, Au и HF.

При окислении пентафторида AuF_5 атомарным фтором возможно образование гексафторида золота AuF_6, диспропорционирующего на гепта- и пентафториды золота:



$$2AuF_6 \rightarrow AuF_7 + AuF_5$$

Бинарные высшие фториды меди и серебра неизвестны, однако существуют комплексные соли, в которых эти элементы находятся в степенях окисления выше +3. Подобно высшим фторидам золота их синтез ведут только с помощью сильных окислителей: фтора или фторидов инертных газов. Оранжево-красные комплексные фторокупраты(IV) $M_2[CuF_6]$ (M = Rb, Cs) синтезируют, например, при высоком давлении фтора по реакции



$$2CsF + CuF_2 + F_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} Cs_2[CuF_6]$$

Структура гексафторокупрата(IV) содержит октаэдрические анионы $[CuF_6]^{2-}$. Эффективный магнитный момент центрального атома равен 1,77 м. Б., что соответствует электронной конфигурации d^7 ($t_{2g}^6e_g^1$) с одним неспаренным электроном. Соединения

* *Hwang I. C., Seppelt K.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2001. — V. 40. — P. 3690.

** *Попов А. И., Соколов В. Б., Спирин С. Н.* // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 291. — С. 125.

бурно взаимодействуют с водой, окисляют фтороводород до фтора уже при низких (–78 °С) температурах*.

При взаимодействии фторидов AgF и CsF под давлением фтора получено соединение $Cs_2[AgF_6]$, которое является смешанно-валентным комплексом Ag(III) и Ag(V) $Cs_2[Ag^{III}_{0.5}Ag^{V}_{0.5}F_6]$ и построено из октаэдров $[Ag^{III}F_6]$ и $[Ag^{V}F_6]$. При нагревании комплекс разрушается:



$$2Cs_2[AgF_6] = 2Cs[AgF_4] + 2CsF + F_2$$

* *Kissel D., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1988. — Bd. 559. — S. 40.

Кластеры золота

Образование ковалентной связи Au—Au и соответствующих кластерных соединений становится возможным при перекрывании 6*s*-орбиталей атомов золота. Так, восстановлением фосфиновых галогенидных комплексов борогидридом натрия $Na[BH_4]$ получены различные окрашенные кластеры в виде солей с анионами $[BF_4]^-$ и $[ClO_4]^-$. Кластерные группировки $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ придают соединениям красный цвет. В них шесть атомов золота расположены в вершинах цикла, напоминающего кресло (рис. 7.41), седьмой атом золота находится ниже центра шестиугольника, восьмой — над ним. Синтезированы и сложные гетерометаллические кластеры, например $[Au_{22}Ag_{24}(PPh_3)_{12}Cl_{10}]$, содержащие четыре группировки $[Au_7Ag_6]$. Большое значение приобретают также чисто металлические нанокластеры благородных металлов — монодисперсные частицы металла диаметром менее 10 нм. Они обладают уникальными свойствами, так как занимают промежуточное положение между отдельным атомом и объемной фазой.

Нанокластеры металлов получают восстановлением солей, термическим разложением соединений, конденсацией паров металла. Чтобы предотвратить объединение отдельных кластерных частиц в более крупные, их стабилизируют в полимерной матрице или за счет адсорбции ионов (рис. 7.42). Кластеры с законченной регулярной геометрией называют «магическими», в них каждый атом металла имеет максимально возможное число ближайших соседей, что придает частице дополнительную стабильность.

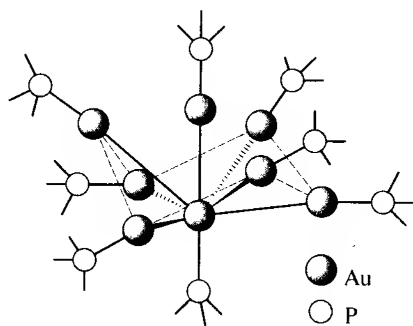


Рис. 7.41. Кластерный катион $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ (фенильные группы фосфиновых лигандов не показаны)

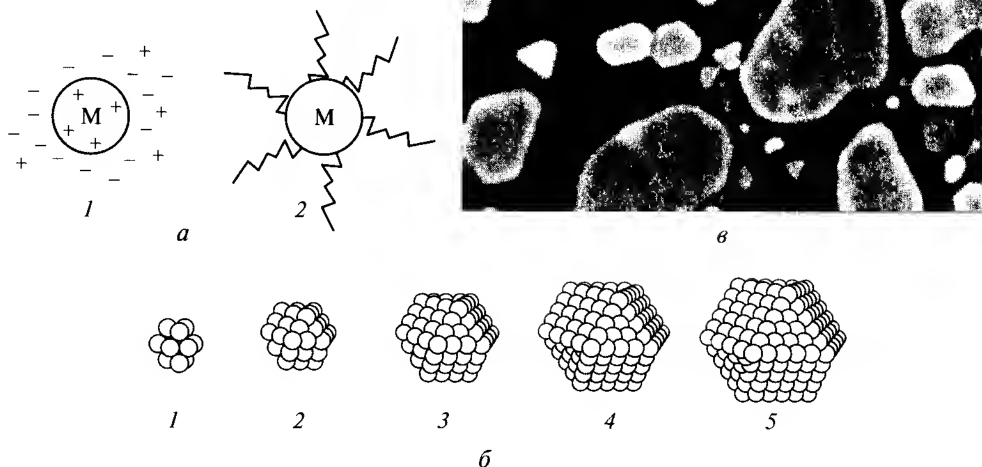


Рис. 7.42. Кластеры металлов:

а — схематическое изображение кластерной частицы, стабилизированной электростатически (*1*) и в полимерной матрице (*2*); *б* — идеализированное представление «магических» кластеров с разным числом n = 1 (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*), 4 (*4*), 5 (*5*) заполненных оболочек при гексагональной плотнейшей упаковке; *в* — микрофотография кластеров золота, полученных напылением из газовой фазы

Общее число атомов металла (y), содержащихся в n-й оболочке такого кластера, равно: $y = 10n^2 + 2$, n = 1, 2,... Нанокластеры благородных металлов, стабилизированные полимером, — перспективные катализаторы.

7.8. СУЛЬФИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 11-Й ГРУППЫ

Высокое сродство меди, серебра и золота к «мягким основаниям», к которым относится сульфид-ион, обусловливает высокую устойчивость содержащих серу соединений (табл. 7.9). В природе сульфиды меди и серебра встречаются в виде минералов, а в лаборатории могут быть получены взаимодействием простых веществ. Наиболее обширна химия сульфидов в степени окисления +1. Соединения в более высоких степенях окисления неустойчивы из-за внутримолекулярного переноса электронов от сульфид-ионов к катионам металлов, приводящего к разложению веществ.

Устойчивость моносульфидов возрастает вниз по группе по мере упрочнения связи атома металла с серой, возможно, благодаря π-дативному взаимо-

Таблица 7.9

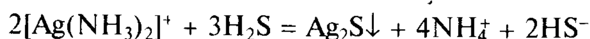
Сульфиды металлов 11-й группы

Соединение	Окраска	Температура плавления, °С	–lg(ПР)	Метод синтеза
Cu_2S	Черная*[1]	1 130	47,6	$2H[CuCl_2] + H_2S = Cu_2S\downarrow + 4HCl$ $2CuS + H_2 \xrightarrow{700\,°C} Cu_2S + H_2S$
Ag_2S	Черная	827	49,7	$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$ $2Ag + S = Ag_2S$
Au_2S	Черно-коричневая	240*[2]	68,4	$2K[Au(CN)_2] + H_2S = Au_2S\downarrow + 2KCN + 2HCN$
CuS	Черная	220*[2]	35,2	$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow$*[3] $+ H_2SO_4$
Au_2S_3	»	200*[2]	Водой разлагается	$Au_2Cl_6 + 3H_2S \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} Au_2S_3\downarrow + 6HCl$

*[1] Крупные кристаллы имеют темно-синюю окраску.
*[2] С разложением.
*[3] Осадок содержит небольшую примесь Cu_2S; часто образуется коллоидный раствор, его разрушают, добавляя 2 М HCl.

действию, рассмотренному на примере моногалогенидов. Интенсивная окраска соединений свидетельствует о переносе заряда с молекулярных орбиталей, локализованных на атоме серы, к орбиталям металла, который усиливается при переходе от меди к золоту; на это указывает понижение термической устойчивости. Моносульфиды имеют сходную структуру, производную от антифлюорита, благодаря чему становится возможным образование смешанных соединений состава Ag_3AuS_2 и $CuAg_3S_2$, встречающихся в природе в виде минералов. Медь(I) входит также в состав халькопирита $CuFeS_2$ — распространенного сульфидного минерала. В его структуре, производной от сфалерита, присутствуют тетраэдры $[Cu^{+1}S_4]$ и $[Fe^{+3}S_4]$, соединенные общими вершинами (рис. 7.43, *а*).

Благодаря крайне низким значениям произведений растворимости моносульфиды металлов 11-й группы могут быть осаждены сероводородом не только из растворов солей, но даже из таких устойчивых комплексных соединений, как аммиакаты:



$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3H_2S = Ag_2S\downarrow + 4NH_4^+ + 2HS^-$$

По этой же причине моносульфиды переходят в раствор лишь под действием концентрированного раствора цианида калия:



$$Ag_2S + 4KCN = 2K[Ag(CN)_2] + K_2S$$

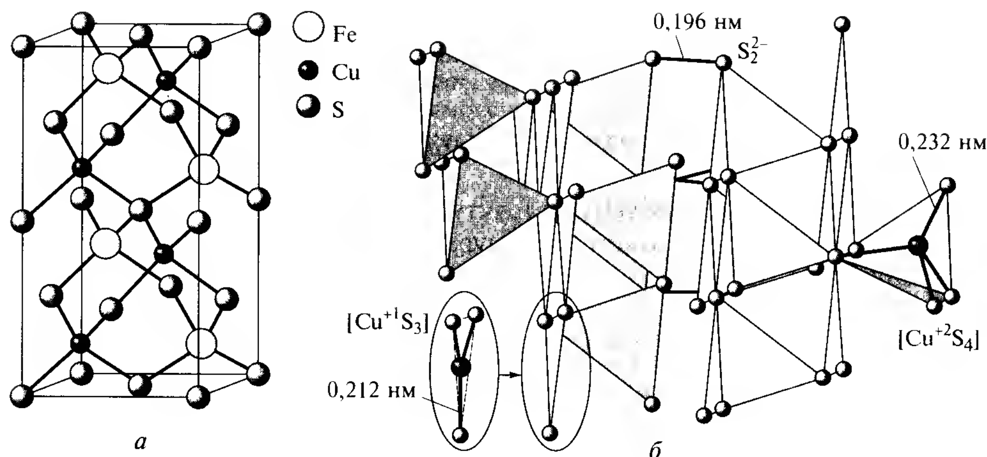


Рис. 7.43. Сульфиды меди:

а — халькопирит $CuFeS_2$ ($Cu^{+1}Fe^{+3}S_2$); *б* — ковеллин CuS ($Cu_2^{+1}Cu^{+2}S^{-2}(S)_2^{-1}$)

или горячей азотной кислоты:



$$3Ag_2S + 8HNO_3(30\,\%) = 6AgNO_3 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$$

Медленно реагируют моносульфиды также с сульфидом и полисульфидом аммония, образуя тиосоли* (например, $NH_4Cu_7S_4$, $NH_4^+Cu^+(S_4)^{2-}$), которые обычно получают сплавлением с сульфидами щелочных металлов ($Na_4Cu_2S_3$, $Na_3Cu_4S_4$, Na_3AgS_2, KAg_5S_3, KAuS).

Из сульфидов, содержащих атом металла в степени окисления +2, известен лишь черный CuS (минерал ковеллин), образующийся наряду с Cu_2S (минерал халькозин) при взаимодействии меди с серой. Для увеличения выхода CuS образовавшийся черный порошок тщательно растирают в шаровой мельнице с серой в течение нескольких часов. В кристаллической структуре этого вещества присутствуют атомы меди двух типов (Cu^{+1} в центре треугольников и Cu^{+2} в центре тетраэдров из атомов серы) и дисульфидные группы, наряду с сульфидными (рис. 7.43, *б*). Таким образом, формулу вещества правильнее записывать в виде $Cu_2^{+1}Cu^{+2}S^{-2}(S^{-1})_2$. При нагревании вещество превращается в сульфид меди(I).

Подобно низшему сульфиду CuS не реагирует с разбавленной серной кислотой и раствором гидроксида натрия, но растворяется в азотной кислоте, растворах цианида калия и сульфида аммония.

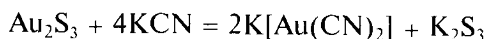
При нагревании сульфида меда CuS с серой до 350 °С под давлением может быть получен дисульфид CuS_2, построенный аналогично пириту. При атмосферном давлении дисульфид устойчив ниже 200 °С. Это единственное известное к настоящему времени бинарное соединение меди с серой, содержащее только медь(II).

Сульфид золота(III) аналогично другим соединениям золота в степени окисления +3 является сильным окислителем. Его синтез проводят в эфире,

---

* *Burschka C.* // Z. Naturforsch. B. — 1980. — Bd. 35. — S. 1511.

так как попытки выделения в водном растворе приводят к восстановлению до металлического золота. В водном растворе цианидов он превращается в дицианоаурат(I):



$$Au_2S_3 + 4KCN = 2K[Au(CN)_2] + K_2S_3$$

Хотя для сульфида золота(III) (структура его неизвестна) можно было бы предсказать кислотные свойства, тиоаураты(III) получить не удается из-за окисления золотом(III) сульфид-ионов.

Супрамолекулярная химия

Супрамолекулярной химией принято называть область науки, изучающую полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате взаимодействия более простых молекул и ионов и характеризующиеся высоким уровнем организации. Основоположник этой науки лауреат Нобелевской премии французский ученый Ж.-М. Лен в 1978 г. ввел термин «супрамолекулярная химия», определяя его как «химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух и более химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами». Примерами супрамолекулярных ансамблей служат соединения включения, клатраты (см. т. 2, с. 24), биядерные и полиядерные криптаты (см. т. 2, с. 44). Компоненты супрамолекулярных систем принято называть рецепторами и субстратами, где *субстраты* — меньшие по размеру компоненты, вступающие в связь. Селективное связывание субстрата и рецептора с образованием макромолекулы происходит в результате молекулярного распознавания. Помимо этого рецептор может выступать и в роли носителя, осуществляющего транспорт связанного субстрата. Принцип самосборки супрамолекулярных структур из отдельных компонентов образно уподобляют сборке бытовых приборов из разных составных частей. Примером молекулы, изменяющей свою конформацию под действием света, служит азобензол, содержащий циклические полиэфирные группы (рис. 7.44). Известно, что краун-эфиры эффективно координируют ионы щелочных металлов, а азосоединения под действием света изомеризуются из *транс-* в *цис-*форму. Согласованное дей-

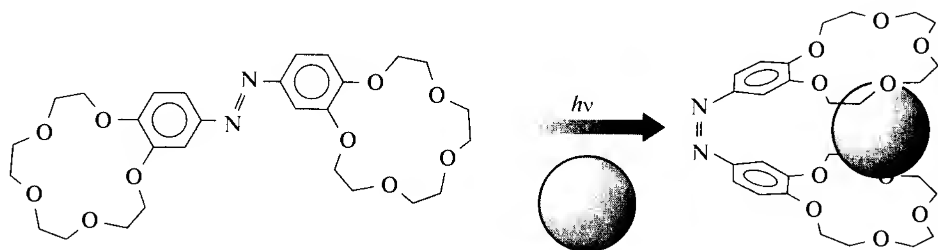


Рис. 7.44. Изменение конформации азосоединения при введении иона металла и действии света

ствие света и введения катиона щелочного металла приводит к существенному изменению конформации молекулы, которая изгибается, захватывая ион металла, аналогично пинцету. Супрамолекулярные устройства, разработанные на этом принципе, предложены для контроля скорости транспорта различных ионов через мембраны.

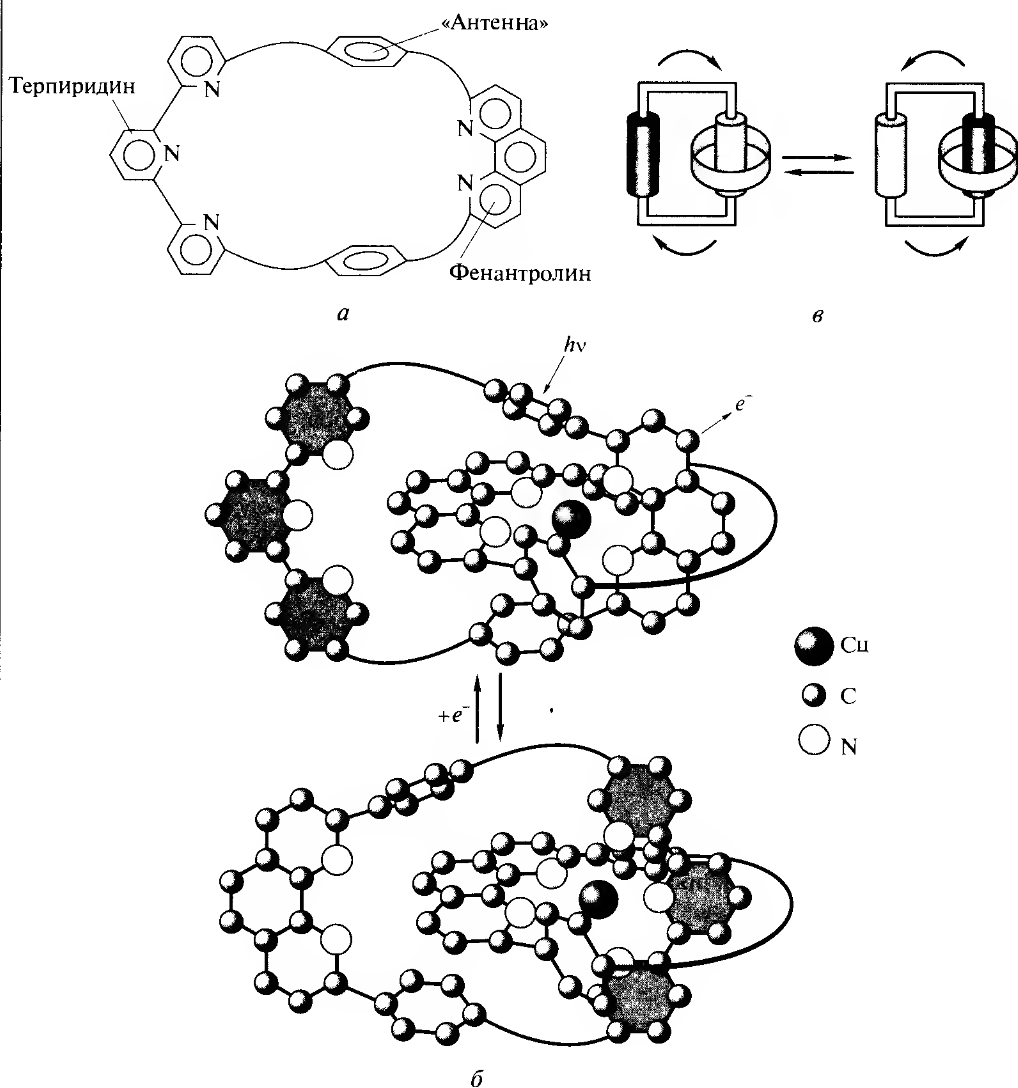


Рис. 7.45. Ротоксан:

а — схематическое представление одного из колец; *б* — превращение комплекса под действием света; *в* — схема превращения

Катенаны — циклические молекулы, составленные из двух колец, продетых одно в другое. Примером служит цикл, содержащий три пиридильных фрагмента, фрагмент фенантролина и группировку, под действием света легко переходящую в возбужденное состояние, т. е. выполняющую роль антенны (рис. 7.45). В исходной частице ион меди(I) координирован фенантролиновыми фрагментами двух молекул катенана, образующими тетраэдр. При фотохимическом окислении Cu(I) до Cu(II) происходит вращение одного кольца таким образом, что атом меди оказывается координирован тремя атомами азота пиридиновых фрагментов и одной молекулой фенантролина. При восстановлении меди до состояния +1 молекула приобретает исходную конформацию. Такого рода системы, существующие в двух различных состояниях, взаимопревращающихся под действием света или электрического поля, в будущем могут быть использованы для хранения информации в двоичных кодах, в качестве сенсоров, молекулярных «выключателей» и других типов супрамолекулярных устройств*.

* *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. — Новосибирск: Наука, 1998.

Контрольные вопросы

1. Как можно объяснить химическую инертность серебра, золота и платиновых металлов?

2. Химическое рафинирование серебра заключается в растворении чернового серебра в азотной кислоте, кристаллизации нитрата серебра, переводе его в аммиачный комплекс и восстановлении сульфитом аммония до металла. На каких стадиях происходит очистка серебра от примесей свинца и цинка? Напишите уравнения реакций.

3. Как изменяется устойчивость галогенидных комплексов железа(III) и меди(II) в ряду F—Cl—Br—I? Ответ поясните.

4. Роданид меди(I) образуется при взаимодействии растворов роданида калия, сульфита калия и сульфата меди(II). Напишите уравнения реакций. Изобразите строение комплексных ионов, образующихся при растворении роданида меди(I) в избытке роданида калия, зная, что роданид-ион выступает в роли монодентатного лиганда.

5. Предложите способ выделения угарного газа из синтез-газа.

6. Объясните, почему общие константы устойчивости комплексов $[Cu(en)(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ и $[Cu(en)_3]^{2+}$ изменяются немонотонно: $K_1 < K_2 \gg K_3$?

7. Используя значения произведений растворимости и констант устойчивости, оцените константы равновесия $AgI(тв.) + 2L = [AgL_2]^+ + I^-$(раствор) для $L = NH_3$; CN^-; $S_2O_3^{2-}$. Какие процессы происходят при изготовлении серебряных зеркал?

8. Растворится ли серебро в 1 М растворе цианида калия в присутствии кислорода, если для полуреакции $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^0$ известно, что $E° = 0{,}80$ В, $K_{уст}([Ag(CN)_2]^-) = 7 \cdot 10^{19}$, а для полуреакции $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ имеем $E° = 1{,}23$ В?

9. Определите константу равновесия реакции диспропорционирования иона меди(I): $2Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu^0$, если $E°(Cu^+/Cu^0) = 0{,}52$ В; $E°(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}15$ В.

10. С какими химическими процессами связано выделение золота из золотоносных руд с помощью амальгамирования?

11. Сравните моногалогениды элементов 11-й группы с галогенидами щелочных металлов. Сопоставьте их температуры плавления, растворимость в воде и водных растворах аммиака. Как изменяется растворимость в воде при движении вниз по группе?

12. Чистое серебро получают восстановлением аммиачного раствора хлорида серебра 20%-м гидразингидратом. Напишите уравнение реакции. Предложите другие восстановители.

13. Для металлоорганических производных золота(I) характерна реакция окислительного присоединения. Какой продукт образуется при взаимодействии метилтрифенилфосфинзолота(I) с метилиодидом?

14. Какое строение имеет хлорид золота(III)? Предложите метод получения его из золотохлороводородной кислоты в одну стадию.

15. При попытке замещения воды в гидрате $Cu(hfa)_2(H_2O)$, где Hhfa — 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетон, на аммиак в водно-ацетоновом растворе с выходом 70 % получен комплекс $[Cu_4(OH)_4(aib)_4](hfa)_4$, где aib — 2-метил-2-амино-4-иминопентан*. Пользуясь рис. 7.27, *в*, объясните, какие процессы привели к образованию комплекса.

16. Цианид серебра AgCN представляет собой цепочечный полимер. Добавление галогенид-ионов к раствору этого вещества в ацетонитриле приводит к разрушению полимерных цепочек**. Какой из галогенид-ионов, по вашему мнению, вызывает полную диссоциацию полимера с образованием AgI и $[Ag(CN)_2]^-$?

17. Объясните, почему при термическом разложении нитрата меди(II) образуется оксид CuO, а при разложении оксалата меди(II) — металлическая медь?

18. Выскажите предположение о строении и окраске ионов $[Cu(CO)(H_2O)_2]^+$, присутствующих в растворе соли меди(I) при пропускании угарного газа.

19. Какие лиганды способны стабилизировать медь в степени окисления +1, +2, +3? Мотивируйте свой ответ.

---

* *Lopez N., Vos T. E., Arif A. M. et al.* // Inorg. Chem. — 2006. — V. 45. — P. 4325.

** *Urban V., Pretsch T., Hartl H.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2005. — V. 44. — P. 2794.

Глава 8
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 12-Й ГРУППЫ

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В состав 12-й группы входят цинк $_{30}Zn$, кадмий $_{48}Cd$ и ртуть $_{80}Hg$. Они имеют большое количество стабильных изотопов (табл. 8.1), что характерно для элементов с четным атомным номером. Нуклид ^{113}Cd обладает колоссальным сечением захвата нейтронов (25 000 барн). В природной смеси изотопов его содержание достигает 12,2 %, поэтому необогащенный кадмий также характеризуется высоким сечением захвата нейтронов (2 450 барн). Это позволяет использовать кадмиевые стержни в ядерной энергетике в качестве поглотителей нейтронов.

Ртуть — один из семи металлов древности. Ее свойства, способы получения из киновари HgS («миния») подробно описывают античные авторы. Плиний различает самородную ртуть argentum vivum («живое серебро»), которая очень редко встречается на поверхности залежей киновари, и ртуть, получаемую из миния, — hydrargirum (греч. ἄργυ̃ρος ὕδρος — жидкое серебро). По сообщению Аристотеля, легендарный Дедал создал движущуюся статую Афродиты, влив в нее ртуть. Плиний упоминает об использовании ртути для золочения медных предметов. Главным поставщиком первоклассной киновари в Древнем мире была Испания. Наиболее чистый минерал растирали и употребляли в качестве пигмента, а второсортную руду сушили и прокаливали в глиняных сосудах (рис. 8.1). При охлаждении на дне сосуда собирались мелкие капельки ртути, которые заливали водой и перемешивали, чтобы собрать их вместе. Арабские алхимики IX в. считали, что все металлы состоят из ртути, серы и мышьяка. Для превращения одного металла в другой, по их мнению, требовалось лишь изменить соотношение этих элементов. В других древних трактатах ртуть называли женским началом веществ, матерью металлов, основой философского камня. К античным названиям металла прибавилось еще одно — меркурий (Mercurius), подчеркивающее ее близость к царю металлов — золоту (планета Меркурий расположена ближе всех к Солнцу, символом которого является золото), что нашло отражение в алхимическом символе ртути. Арабскими алхимиками были получены каломель Hg_2Cl_2 и сулема $HgCl_2$. Слово «сулема» происходит от алхимического названия вещества — «едкий сублимат». В трактате Аль-Рази (864—923) описывается его получение нагреванием смеси ртути, поваренной соли и железного купороса. В отличие от большинства других алхимических экспериментов методика получения «сублимата» прекрасно воспроизводится, хотя полученный продукт содержит также каломель. В Китае аналогичным способом получали эти вещества еще в начале новой эры и использовали их в медицине.

Металлической ртутью в Средневековье и в Новое время мастера извлекали из горных пород самородные золото и серебро. Подробное описание процесса находим у

Таблица 8.1

Свойства элементов 12-й группы

Свойство	Zn	Cd	Hg
Заряд ядра	30	48	80
Атомная масса	65,39	112,411	200,59
Число стабильных изотопов	5	8	7
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Энергия ионизации, кДж/моль:			
первая	906,4	867,6	1 007,0
вторая	1 733,3	1 631	1 809,7
третья	3 832,6	3 616	3 300
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	1,1	2 450	374
Металлический радиус*, нм	0,139	0,156	0,160
Ионный радиус**, нм:			
M^{2+}	0,089	0.109	0,116
M^+	—	—	0,111
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,65	1,69	2,00
по Оллреду—Рохову	1,66	1,46	1,44
Степень окисления***	0, (1), 2	0, (1), 2	0, 1, 2

* Для координационного числа 12.

** Для координационного числа 6 (M^{2+}) и 3 (M^+).

*** В скобках указаны неустойчивые степени окисления.

авторов XVI в. — Бирингуччо и Агриколы. Смесь измельченной горной породы перемешивали с ртутью и специальными добавками, затем промывкой отделяли амальгаму и испаряли ртуть. На получение одной массовой части серебра расходовалось полторы части ртути.

Хотя производство медно-цинкового сплава латуни восходит ко II в. до н.э., цинк не вошел в семерку известных с древности металлов, так как его не удавалось выделить в чистом виде. Название «цинк» впервые встречается у Парацельса (1493—1541). По одной из версий оно происходит от немецкого Zinn — олово, на которое цинк несколько похож. Выплавку цинка описал Агрикола, однако промышленное производство этого металла наладили только в 1743 г. в Англии.

Кадмий был открыт в 1817 г. Ф. Штромейером при анализе препаратов оксида цинка из аптек Магдебурга. Название его происходит от греческого καδμεία — цинковая руда, названная по имени легендарного древнегреческого героя Кадма. Производство кадмия началось в 1829 г. в Верхней Силезии из побочных продуктов цинкового производства. Первоначально кадмий использовали преимущественно для изготовления художественных красок.

В основном состоянии атомы элементов 12-й группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2$ (см. табл. 8.1), что соответствует полностью заселенному d-уровню. Высокая устойчивость полностью заполненной d-оболоч-

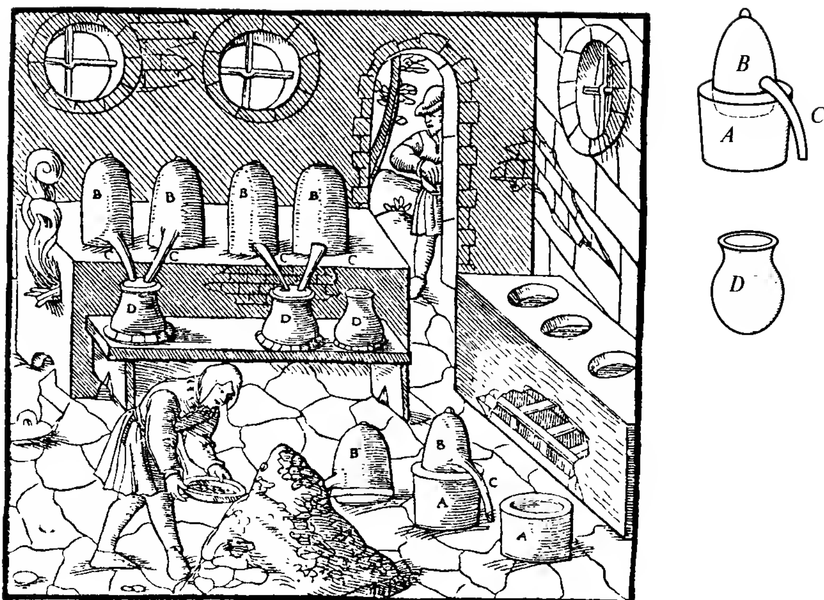


Рис. 8.1. Получение ртути (гравюра из трактата Г. Агриколы «De re metallica»). Горшки с рудой (*A*) помещены в отверстия печи. Каждый горшок закрыт крышкой (*B*) с длинной насадкой (*C*) и замазан. Ртуть собирают в тыквообразные глиняные сосуды (*D*)

ки обусловливает трудность отрыва третьего электрона, что выражается в больших значениях третьей энергии ионизации. Это приводит к тому, что для всех элементов группы наиболее устойчива высшая степень окисления +2 с электронной конфигурацией $(n - 1)d^{10}$.

Таким образом, для всех валентных состояний, достижимых в химических процессах, элементы 12-й группы сохраняют полностью заполненный *d*-подуровень, т. е. фактически уже не являются переходными. Однако наличие заполненного *d*-подуровня оказывает существенное влияние на свойства элементов, резко усиливая ковалентный характер связи при движении вниз по группе. Особенно это характерно для ртути: ее галогениды — типичные ковалентные соединения, слабые электролиты. Сходство с переходными элементами проявляется и в склонности элементов 12-й группы к комплексообразованию, особенно с лигандами, более мягкими, чем вода (аммиаком, аминами, хлорид-, бромид-, иодид- и цианид-ионами), хотя устойчивость этих соединений обусловлена исключительно их ковалентностью, так как с точки зрения простейшей электростатической модели теории кристаллического поля все они имеют нулевую энергию стабилизации вследствие электронной конфигурации d^{10}.

При движении вниз по группе возрастают атомные и ионные радиусы, особенно значительно — при переходе от цинка к кадмию. Эффект лантаноидного сжатия, существенный для 5*d*-переходных металлов начала ряда, по мере заполнения *d*-подуровня электронами ослабевает, поэтому ионные радиусы кадмия и ртути отличаются уже почти на 7 %.

Существенно различается и химия этих двух элементов. Кадмий по свойствам гораздо ближе первому элементу группы — цинку. Оба металла имеют высокую химическую активность, в соединениях проявляют степень окисления +2. Ртуть благодаря наличию «инертной» $6s^2$-электронной пары, напротив, химически инертна; ион Hg^{2+} является довольно сильным окислителем ($E°(Hg^{2+}/Hg) = 0{,}851$ В). Для ртути в отличие от остальных металлов группы типично образование линейных биядерных Hg_2^{2+}, триядерных Hg_3^{2+} и тетраядерных Hg_4^{2+} кластеров, в которых ковалентные связи Hg—Hg формируются при участии *sp*-гибридных орбиталей атомов ртути. Катионы ртути — типичные «мягкие» кислоты и в этом смысле близки ионам серебра и таллия. О последовательном увеличении «мягкости» двухзарядных катионов при движении вниз по группе свидетельствует тот факт, что в роданидных комплексах цинка $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ лиганд координирован через атом азота, в то время как в аналогичных комплексах кадмия и ртути — через более «мягкий» атом серы: $[M(SCN)_4]^{2-}$ (M = Cd, Hg). Тяготение цинка к «жесткому» кислороду проявляется также в сравнительно высокой доле оксосоединений среди его природных минералов, в противоположность двум другим элементам группы, явно тяготеющим к сере.

Ковалентность связи в соединениях с неметаллами возрастает в ряду $Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$ по мере понижения энергии и увеличения размера валентных *d*-обриталей. В противоположность переходным металлам элементы группы ртути — очень слабые d_π-доноры. Для них не характерны комплексы с π-акцепторными лигандами: оксидом углерода(II), олефинами, поскольку они имеют устойчивую полностью заполненную d^{10}-оболочку и, следовательно, не способны предоставить электроны для π-дативного взаимодействия. Устойчивость их цианидных комплексов объясняется, в первую очередь, прочностью σ-связей. Даже комплексы с циклопентадиенильными ионами, являющимися сильными π-донорами, образуются за счет σ-связей, поскольку заполненная d^{10}-оболочка не может выступать в роли π-акцептора.

Тенденция к образованию σ-связи M—C усиливается вниз по группе и становится наиболее характерной для ртути, образующей устойчивые металлоорганические соединения. Некоторые из них, содержащие связь Hg—C, играют важную роль в усвоении ртути живыми организмами и накоплении ее в почве, донных отложениях, планктоне. Металлоорганические производные кадмия и цинка, напротив, высоко реакционноспособны и не играют существенной роли в окружающей среде.

Отличительная особенность ртути заключается в ее склонности к образованию кластеров. Например, при восстановлении фосфинового комплекса $[RhCl\{P(CH_3)_3\}_3]$ амальгамой натрия образуется соединение $Hg_6[Rh\{P(CH_3)_3\}_3]_4$, содержащее октаэдрические группировки Hg_6. Известны кластерные соединения с осмием, в которых структурной единицей является треугольная группировка Hg_3, например $[Os_3(CO)_{11}Hg]_3$ либо $[Os_{20}Hg(C)_2(CO)_{48}]^{2-}$, основу последнего составляет треугольник $[HgOs_2]$. Поскольку у ионов с полностью заселенной d^{10}-оболочкой энергия стабилизации кристаллическим полем равна нулю, стереохимия соединений металлов 12-й группы определяется размером центрального иона и свойствами лигандов (табл. 8.2).

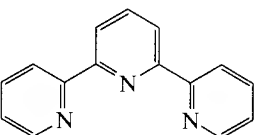
Для цинка и кадмия в водных растворах свойственны координационные числа 4 и 6, причем для кадмия, имеющего больший ионный радиус, более характерно образование октаэдрических комплексов. В то же время ртуть, не-

Таблица 8.2

Степени окисления, координационные числа и геометрия соединений элементов 12-й группы

Степень окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры ионов и соединений		
			цинка	кадмия	ртути
+1	2	Линейная	—	$Cd_2(AlCl_4)_2$	$Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$
	3	Треугольная	—	—	$[(Hg_2)_2ONO_3]NO_3 \cdot HNO_3$
	4	Тетраэдр	—	—	$AgHg_2PO_4$
+2	2	Линейная	$Zn(C_2H_5)_2$	$Cd(C_2H_5)_2$	HgO, $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$
	3	Треугольная	$[Zn(CH_3)(N(C_6H_5)_3)]_2$	—	$[HgI_3]^-$
	4	Тетраэдр	$[Zn(CN)_4]^{2-}$ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$[CdCl_4]^{2-}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$
	5	Тригональная бипирамида	$[Zn(terpy)Cl_2]$*	$[CdCl_5]^{3-}$	$[HgCl_5]^{3-}$
	5	Квадратная пирамида	$Zn(acac)_2(H_2O)$	$[Cd(S_2CN(C_2H_5)_2)_2]_2$	$[Hg\{N(C_2H_4N(CH_3)_2)_3\}I]^+$
	6	Октаэдр	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$[Hg(en)_3]^{2+}$
	8	Искаженный додекаэдр	$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$	—	—
	8	Искаженная квадратная антипризма	—	—	$[Hg(NO_2)_4]^{2-}$

* terpy — терпиридин (2,6-ди(2-пиридил)пиридин)



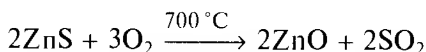
смотря на еще больший ионный радиус, обычно предпочитает тетраэдрическое окружение. Нередки соединения и с более низкими координационными числами 2 и 3.

Цинк — важный микроэлемент, по содержанию в организме среди переходных металлов он уступает лишь железу. Кадмий и ртуть высокотоксичны, что обусловлено взаимодействием ионов этих металлов с серой сульфогидрильных групп белков.

8.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Все три элемента благодаря высокому сродству к сере встречаются в земной коре преимущественно в форме сульфидов. По распространенности цинк ($7{,}6 \cdot 10^{-3}$ %) близок к рубидию и меди. Содержание кадмия почти на три порядка ниже, чем цинка, но в два раза превышает содержание ртути.

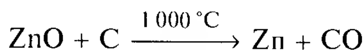
Среди цинксодержащих минералов наибольшее значение имеют сфалерит* ZnS, а также вюрцит — другая полиморфная модификация сульфида. Часто он входит в состав полиметаллических руд, содержащих медь, кадмий и свинец. Наиболее распространен гидрометаллургический способ переработки руды, согласно которому исходный концентрат после обогащения подвергают обжигу в печах кипящего слоя:



$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{700\,°C} 2ZnO + 2SO_2$$

Выделяющийся при этом сернистый газ используют в качестве сырья в сернокислотном производстве, а образующийся огарок переводят в раствор действием серной кислоты. Полученный раствор сульфата цинка содержит примеси солей меди и кадмия, от которых его очищают обработкой цинковой пылью, а осадок («медно-кадмиевый кек») используют в качестве сырья при производстве кадмия. Цинк выделяют из раствора при помощи электролиза.

Около 15 % цинка получают восстановлением огарка, образовавшегося после обжига сульфидной руды, углем при температуре выше температуры кипения металла:



$$ZnO + C \xrightarrow{1\,000\,°C} Zn + CO$$

Кадмий, содержащийся в исходной руде, переходит в пар при более низкой температуре, а медь остается в печи.

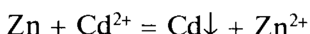
Цинк высокой чистоты получают дополнительной перегонкой в вакууме или зонной плавкой в атмосфере аргона.

Кадмий — типичный редкий и рассеянный элемент. Хотя известно шесть его минералов (например, сульфид — гринокит CdS, карбонат — отавит $CdCO_3$),

---

* Сфалерит (от греч. σφᾰλερός — неверный, обманчивый) называют также цинковой обманкой, так как примеси придают ему самые разнообразные цвета. В чистом виде сфалерит белый, однако соединения железа придают ему желтый, оранжевый или темно-коричневый, почти черный цвет.

ни один из них не имеет практического значения. Важнейшим источником кадмия служат цинковые руды, в которых часть атомов цинка изоморфно замещена на кадмий. Например, в некоторых вюрцитах содержание кадмия составляет до 30 %. Сфалерит содержит в среднем 0,1—0,5 % кадмия. При обжиге сульфидных руд кадмий вместе с цинком переходит в огарок в форме оксида CdO, хотя некоторая его часть при недостатке кислорода восстанавливается сульфидом и улетучивается. Непосредственным сырьем для извлечения кадмия служит медно-кадмиевый кек, образующийся при гидрометаллургическом производстве цинка. Он содержит цинк и кадмий, а также примеси меди и свинца. Все эти элементы находятся в кеке в свободном состоянии. Для выделения кадмия кек растворяют в серной кислоте в присутствии окислителя (медь при этом остается в осадке), а затем вновь цементируют (осаждают) кадмий цинковой пылью:

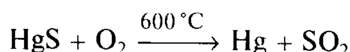


$$Zn + Cd^{2+} = Cd\downarrow + Zn^{2+}$$

Кадмий также может быть отделен от цинка восстановлением смеси их оксидов углем при температуре 850—900 °С. В этих условиях более летучий кадмий возгоняется, а цинк остается в печи.

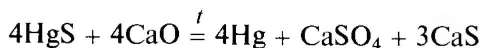
Ртуть, несмотря на ее принадлежность к редким элементам ($8{,}0 \cdot 10^{-6}$ %), образует минералы, благодаря высокой плотности легко поддающиеся обогащению. Наиболее распространена киноварь HgS, добываемая из жильных месторождений гидротермального происхождения.

Ртуть получают окислительным обжигом:

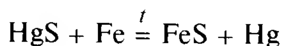


$$HgS + O_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} Hg + SO_2$$

При более низкой температуре образуется оксид HgO. Особо богатые концентраты обжигают с добавлением оксида кальция или железного лома:



$$4HgS + 4CaO \overset{t}{=} 4Hg + CaSO_4 + 3CaS$$



$$HgS + Fe \overset{t}{=} FeS + Hg$$

Образующиеся пары́ ртути конденсируют и очищают перегонкой при пониженном давлении.

Около половины производимого цинка используется для защиты железа от коррозии и в производстве латуней. Оцинкованное железо представляет собой стальные листы, покрытые тонким слоем цинка, который наносят электролитически, распылением паров металла или погружением изделия в расплав. Цинк используют также в некоторых типах гальванических элементов и аккумуляторов, в качестве восстановителя — в металлургии золота, серебра, индия, кадмия. Оксид цинка применяют в лакокрасочной промышленности в качестве белого пигмента («цинковые белила»), а также в медицине.

Кадмий, как и цинк, используют для защиты стальных изделий от коррозии. В отличие от цинковых кадмиевые покрытия не отслаиваются от изделия при механических деформациях, а также сохраняют устойчивость в морской воде, при высокой влажности воздуха. Легкоплавкие кадмиевые сплавы используют в предохранительных и сигнальных устройствах, в производстве под-

шипников, применяют в качестве припоев. Кадмий необходим также для изготовления щелочных аккумуляторов (см. гл. 6). Добавка к меди около 1 % кадмия значительно увеличивает прочность материала и его устойчивость к истиранию, но в то же время практически не изменяет его электропроводность. Такие сплавы находят применение в контактных проводах железных дорог и троллейбусных линий. Кадмиевые стержни служат поглотителями нейтронов в ядерных реакторах. Сульфид кадмия применяют в качестве пигмента, а селенид и теллурид — в солнечных батареях и приборах, улавливающих инфракрасное излучение.

Мировое производство ртути, оцениваемое в настоящее время в 8—9 тыс. т в год, постепенно сокращается в связи с токсичностью металла и его соединений. Большое количество ртути используют при электролизе водных растворов хлорида натрия, а также в амальгамной металлургии — при извлечении галлия, индия, таллия, кадмия.

Амальгамный метод выделения золота и серебра из породы, разработанный еще в Средневековье, основан на способности ртути смачивать поверхность металла, но не растворять его, как иногда считают (растворимость золота в ртути при температуре 13 °С составляет 0,13 мас. %, а серебра — всего 0,035 мас. %). Согласно одному из вариантов этого метода благородные металлы извлекают на амальгамированной поверхности медных листов, смонтированных на наклонных столах. Частицы золота и серебра смачиваются ртутью и прилипают к поверхности листа. Расход ртути составлял до 50 г на 1 т руды. В настоящее время на смену амальгамной технологии пришла цианидная (см. гл. 7).

В лаборатории ртутью заполняют многие измерительные приборы: термометры, манометры, барометры. Ртуть используют также в диффузионных насосах и в качестве капающего электрода в полярографии.

Биологическая роль ртути

Ртуть относят к группе ультрамикроэлементов, т.е. элементов, обнаруживаемых в живых организмах в концентрациях ~ 0,001 %. В незначительных количествах ртуть необходима для нормальной жизнедеятельности организма, она принимает участие в физиологических процессах, связанных с дезынтоксикацией. Крайне малые (порядка 0,1 мкг) дозы каломели и сулемы повышают содержание гамма-глобулинов в сыворотке крови, стимулируют процессы обмена веществ. На этом было основано применение некоторых препаратов ртути (например, этанолмеркурхлорида) в медицине в качестве антисептиков, удаленных из реестра лекарственных средств лишь в 1988 г.

Высокое токсическое действие соединений ртути на организм в количествах, превышающих микрограммовые, связано со способностью вызывать денатурацию белков и блокировать разные звенья ферментативных процессов. Поэтому противоядием при отравлении ртутью служит яичный белок — при попадании соли ртути в организм необходимо как можно быстрее выпить сырое яйцо.

Металлическая ртуть сама по себе не является ядом, о чем свидетельствует использование ее в прошлом в медицинской практике в качестве средства для лечения непроходимости кишечника. Однако вдыхание паров ртути представляет серьезную опасность, так как, конденсируясь в альвеолах, ртуть постепенно

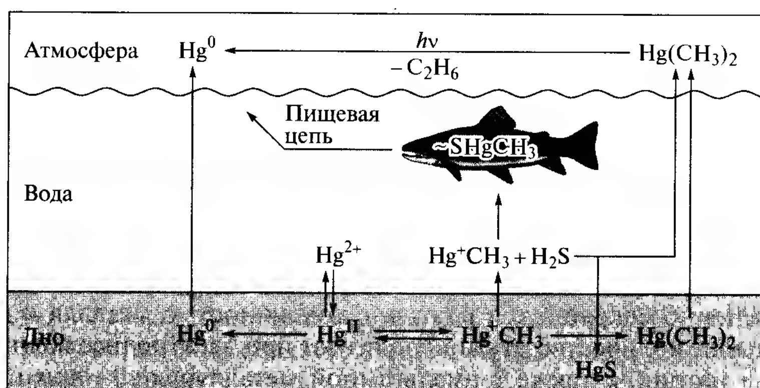


Рис. 8.2. Круговорот ртути в океане

окисляется и отравляет организм. В природе под действием микроорганизмов, содержащихся в иле и почве, ртуть окисляется до метилртути CH_3Hg^+ и диметилртути $(CH_3)_2Hg$ (рис. 8.2), в процессе метионирования участвует метилкобаламин — витамин B_{12} (см. гл. 6). Особенно опасны ионы метилртути, которые активно включаются в биоценоз, в то время как диметилртуть испаряется с поверхности почвы и воды. Органические соединения ртути легко аккумулируются рыбами и мидиями, откуда они попадают в мясо морских птиц, тюленей, а также в организм человека. Статистика показывает, что содержание ртути в волосах человека напрямую коррелирует с количеством потребляемой рыбы. Предельно допустимое содержание ртути в морской воде не должно превышать 0,001 мг/л*.

---

* *Трахтенберг И.М., Коршун М.Н.* Ртуть и ее соединения в окружающей среде. — Киев: Вища школа, 1990.

8.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Цинк и кадмий представляют собой мягкие серебристо-белые металлы с голубоватым и синеватым оттенком (табл. 8.3). Они имеют гексагональную плотнейшую упаковку, в которой расстояния между атомами металла внутри слоя на 10 % короче, чем между атомами соседних слоев. Кадмий мягче цинка и легче возгоняется.

При комнатной температуре цинк хрупок, но при нагревании до 100 °С становится пластичным, прокатывается в тонкие листы и вытягивается в проволоку. Дальнейшее нагревание выше 200 °С вновь делает его хрупким. Кадмий, напротив, при комнатной температуре — ковкий и тягучий металл, режется ножом. Отлитые из него палочки при сгибании, подобно оловянным, издают треск за счет трения кристаллитов друг о друга. При температуре 80 °С кадмий делается хрупким и может быть истолчен в порошок.

Полностью заполненные *d*-орбитали не способны вносить ковалентный вклад в металлическую связь, поэтому она обеспечивается только внешними

Таблица 8.3

Свойства элементов 12-й группы

Свойство	Zn	Cd	Hg
Температура плавления, °C	419	321	-39
Температура кипения, °C	907	767	357
Энтальпия плавления, кДж/моль	6,67	6,11	2,33
Энтальпия испарения, кДж/моль	115,3	99,9	59,2
Энтальпия атомизации*, кДж/моль	130,7	112,0	61,3
Плотность*, г/см^3	7,14	8,65	13,53
Электрическое сопротивление**, мкОм · см	5,8	7,5	95,8
Модуль Юнга, ГПа	104,5	62,6	—
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{2+}/M^0)$, В	–0,762	–0,402	+0,853

* При температуре 25 °C.

** При температуре 22 °C.

s-электронами и, соответственно, ослаблена. Это приводит к небольшой энергии кристаллической решетки и низким температурам плавления, значения которых понижаются вниз по группе.

Ртуть представляет собой тяжелую жидкость металлического цвета, не смачивающуюся водой. Продолжительным энергичным встряхиванием можно раздробить ее на мельчайшие капельки, напоминающие черный порошок. При растирании с вязкими жидкостями ртуть образует однородную эмульсию, которую столетие назад использовали в качестве лекарственного средства.

Ртуть вообще единственное простое вещество — металл, жидкий при комнатной температуре. Необычайно низкая температура плавления объясняется релятивистским эффектом сжатия 6*s*-орбитали и ее неспособностью участвовать в формировании металлической связи («инертная» пара 6s^2). По этой причине жидкая ртуть имеет исключительно высокое электрическое сопротивление среди металлов, что позволило использовать ее в качестве эталона данной физической величины. При температуре –39 °C ртуть кристаллизуется, образуя ромбоэдрические кристаллы, в которых каждый атом ртути окружен шестью соседними атомами на расстоянии 0,300 нм и шестью другими на расстоянии 0,347 нм (рис. 8.3). При температуре –194 °C образуется тетрагональная β-модификация с объемноцентрированной решеткой.

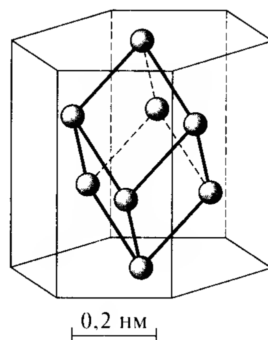


Рис. 8.3. Строение α-ртути

Ртуть обладает рядом свойств, отличающих ее от других металлов. Например, она, хотя и незначительно, но растворима в воде (6 мг в 100 г воды при температуре 25 °C), бензоле, диоксане. Ртуть имеет высокое давление насыщенного пара (0,25 Па при температуре 25 °C), т.е. легко испаряется, поэтому

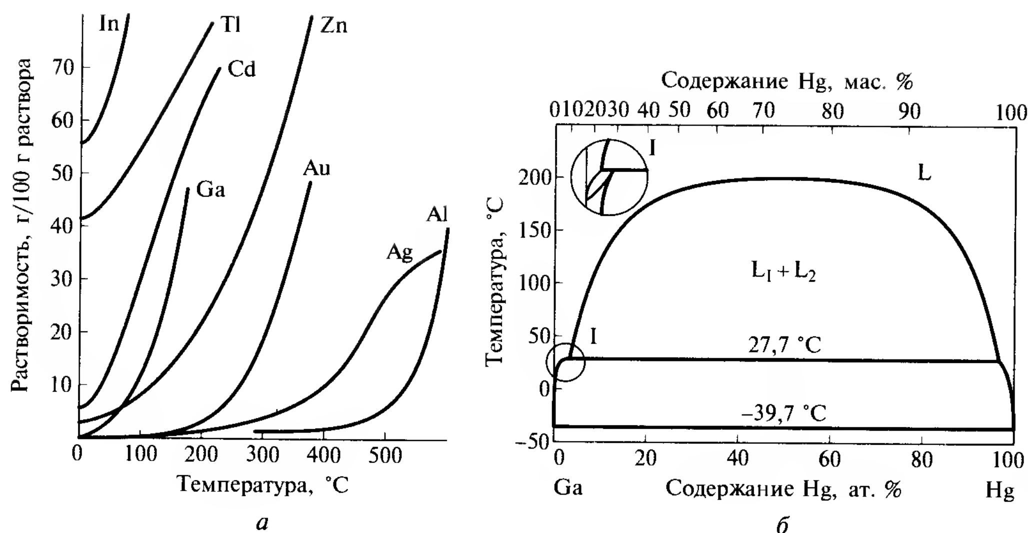


Рис. 8.4. Кривые растворимости некоторых металлов в ртути (*а*); фазовая диаграмма состояния системы галлий — ртуть (*б*)

помещение, в котором ведутся работы с ртутью, должно хорошо проветриваться. В пара́х ртуть присутствует в виде одноатомного газа. Ртуть хорошо растворяет некоторые металлы, близкие ей по свойствам: цинк, кадмий, галлий, индий, таллий. При нагревании они образуют две несмешивающиеся жидкие фазы. Например, при температуре 95 °C растворимость галлия в ртути составляет 2,22 мас. %, а ртути в галлии — 10,3 мас. % (рис. 8.4). Другие металлы растворимы в ртути значительно хуже, но образуют с ней интерметаллиды. Сплавы металлов с ртутью называют ***амальгамами***.

В системе натрий — ртуть присутствует несколько химических соединений (см. т. 2, рис. 2.5). Сплавы с низким содержанием ртути состоят из изолированных атомов Hg или отдельных кластеров, внедренных в пустоты кристаллической решетки натрия.

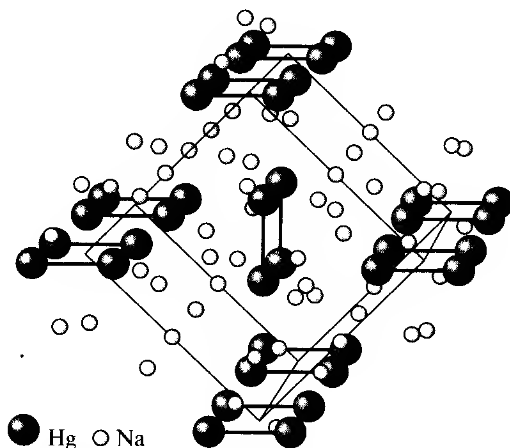
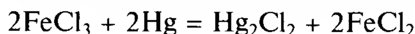


Рис. 8.5. Строение амальгамы натрия Na_3Hg_2

В соединении Na_3Hg_2 присутствуют плоскоквадратные кластеры Hg_4^{6-}, число π-электронов в которых соответствует правилу Хюккеля ($4n + 2$), служащему критерием ароматичности (рис. 8.5)*. Амальгама натрия в отличие от металла лишь медленно разлагается водой, поэтому ее используют в лабораторной практике в качестве восстановителя. При приготовлении амальгамы растиранием натрия с ртутью необходимо предварительно убедиться в том, что ртуть не содержит воды. Влажную ртуть сушат негашеной известью и фильтруют, продавливая через замшу.

Пары́ ртути сильно ядовиты, особенно при длительном вдыхании, поэтому ртуть хранят в вытяжном шкафу под слоем воды в толстостенных склянках с плотно притертыми пробками.

Пролитую ртуть собирают в склянки при помощи совочков, сделанных из меди или латуни: ртуть прилипает к поверхности металла. Для очистки помещения от ртути нельзя использовать веник или щетки, так как их ворсинки дробят металл на мельчайшие капли, которые откатываются на значительные расстояния, заполняя щели. Для связывания капелек ртути, попавших в щели, их засыпают порошком серы, либо заливают раствором трихлорида железа:



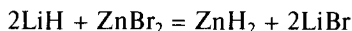
$$2FeCl_3 + 2Hg = Hg_2Cl_2 + 2FeCl_2$$

8.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Согласно значениям стандартных электродных потенциалов (см. табл. 8.3) химическая активность простых веществ убывает вниз по группе. Цинк при хранении на воздухе тускнеет, покрываясь тонким слом оксида ZnO. Особенно легко окисление протекает при высокой влажности и в присутствии углекислого газа. Пар цинка горит на воздухе, и если тонкую пластинку металла накалить в пламени горелки, то она сгорает зеленоватым пламенем с образованием белого дыма оксида. Кадмий и ртуть на воздухе устойчивы и не утрачивают металлического блеска. В реакцию с кислородом с образованием оксидов MO они вступают лишь при нагревании примерно до 350 °C.

При повышенной температуре цинк и кадмий реагируют также с галогенами, серой, фосфором. Ртуть вступает в реакцию с галогенами и серой уже при комнатной температуре, образуя галогениды HgX_2 и сульфид HgS, однако с фосфором не взаимодействует.

Металлы 12-й группы не вступают в реакцию с водородом, их гидриды MH_2 получают взаимодействием галогенидов с ионными или комплексными гидридами в тетрагидрофуране:



$$2LiH + ZnBr_2 = ZnH_2 + 2LiBr$$



$$CdI_2 + 2LiAlH_4 = CdH_2 + 2AlH_3 + 2LiI$$

Из сферы реакции гидриды выделяются в виде осадков белого цвета, достаточно устойчивых ниже комнатной температуры. При взаимодействии гидрида цинка с литийалюмогидридом образуются комплексные соединения $LiZnH_3$, Li_2ZnH_4 и Li_3ZnH_5, представляющие собой белые с желтоватым оттенком порошки. Гидриды CdH_2 и HgH_2 чрезвычайно неустойчивы даже при низких (< 0 °C) температурах.

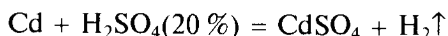
---

* *Kuznetsov A. E., Corbett J. D., Wang L. S.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2001. — V. 40. — P. 3369.

Карбиды цинка, кадмия и ртути прямым синтезом получить не удается, поэтому для восстановления оксидов можно использовать уголь. Неустойчивые белые порошки ацетиленидов M_2C_2 получают взаимодействием металлов с ацетиленом. Водой они разлагаются.

Нитриды цинка и кадмия M_3N_2 по способности разлагаться водой напоминают нитриды щелочноземельных металлов, но гораздо менее устойчивы к нагреванию. Их получают разложением амидов $M(NH_2)_2$ в вакууме при температуре 200 °C. Синтез амидов проводят действием аммиака на элементоорганические соединения металлов, например диэтилцинк $Zn(C_2H_5)_2$.

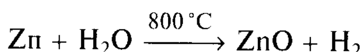
Цинк и кадмий взаимодействуют с кислотами-неокислителями с выделением водорода:



$$Cd + H_2SO_4(20\,\%) = CdSO_4 + H_2\uparrow$$

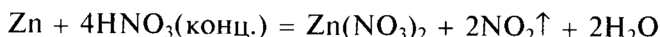
Особенно легко растворяется в кислотах технический цинк, содержащий примеси менее активных металлов, например меди или кадмия. Металлы очень высокой чистоты устойчивы к действию растворов кислот по кинетическим причинам. Для ускорения реакции их приводят в контакт с медной проволокой или добавляют в раствор медный купорос.

При температуре красного каления расплавленный цинк вытесняет водород из водяного пара:

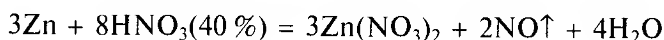


$$Zn + H_2O \xrightarrow{800\,°C} ZnO + H_2$$

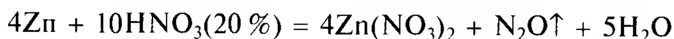
Цинк и кадмий взаимодействуют также с кислотами-окислителями: серной и азотной. Состав продуктов восстановления определяется концентрацией раствора:



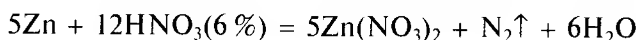
$$Zn + 4HNO_3(\text{конц.}) = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$



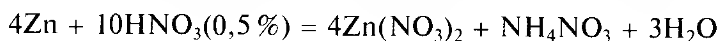
$$3Zn + 8HNO_3(40\,\%) = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



$$4Zn + 10HNO_3(20\,\%) = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$$



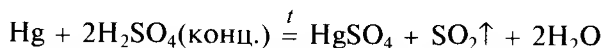
$$5Zn + 12HNO_3(6\,\%) = 5Zn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$$



$$4Zn + 10HNO_3(0{,}5\,\%) = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

На направление протекания процесса влияют также температура, количество кислоты, чистота металла, время проведения реакции.

Ртуть располагается в ряду напряжений правее водорода и не восстанавливает ионы H^+. На холоду не взаимодействует она и с концентрированной серной кислотой — сухую ртуть можно длительное время хранить под слоем концентрированной серной кислоты. Однако при нагревании происходит окисление:



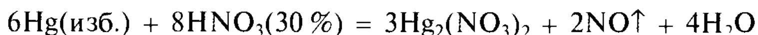
$$Hg + 2H_2SO_4(\text{конц.}) \overset{t}{=} HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Крепкая азотная кислота, взятая в избытке, превращает ртуть в нитрат ртути(II):



$$Hg + 4HNO_3(\text{конц.}) = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

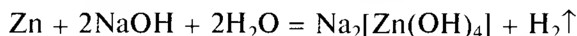
а используя разбавленный раствор HNO_3 и избыток металла, удается получить соль ртути(I):



$$6Hg(изб.) + 8HNO_3(30\,\%) = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Растворением ртути в царской водке получают сулему $HgCl_2$.

Из металлов 12-й группы с растворами щелочей реагирует только цинк:



$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

В сильнощелочной среде цинк является настолько сильным восстановителем ($E°([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn^0) = -1,22$ В), что подобно алюминию способен превращать нитраты и нитриты в аммиак:



$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

За счет комплексообразования цинк медленно растворяется не только в щелочах, но даже в растворах аммиака:



$$Zn + 4NH_3 \cdot H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow + 2H_2O$$

Цинк и кадмий реагируют с концентрированным раствором нитрата аммония, восстанавливая его до нитрита, с растворами солей железа(III) и меди(II).

8.5. ОКСИДЫ И ПЕРОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 12-Й ГРУППЫ

Для элементов 12-й группы известны лишь оксиды состава MO* (табл. 8.4).

Оксид цинка представляет собой белый порошок, образующийся в виде тонких белых волокон («философская шерсть» алхимиков) при прокаливании металла на воздухе, а также при термическом разложении его солей. При нагревании он желтеет из-за образования нестехиометрической фазы ZnO_{1-x} в результате потери незначительной части атомов кислорода. Этим же объясняется тот факт, что при прокаливании оксида кадмия (минерал монтепонит) его окраска становится более интенсивной. Выдерживанием оксида цинка в пара́х цинка удается получить образцы, окрашенные в желтые, зеленые, коричневые и даже красные тона. При сильном нагревании оксиды цинка и кадмия возгоняются, что свидетельствует о ковалентном вкладе в связь M—O.

Оксид ртути построен из плоских зигзагообразных цепей, образованных линейными фрагментами O—Hg—O, повернутыми друг относительно друга на угол 107° (рис. 8.6). Он существует в виде двух форм: красной и желтой, не являющихся полиморфными модификациями, но различающихся лишь размером частиц. Красный оксид ртути получают прокаливанием металла на воздухе или в токе кислорода при 350 °C, а желтый осаждают из растворов солей действием щелочи. Если осаждение вести из горячих растворов, выделяется оранжевый осадок с частицами более крупного размера по сравнению с красной формой оксида. В отличие от ZnO и CdO оксид ртути термически неустой-

* Сведения о существовании оксида Hg_2O в научной литературе отсутствуют. Доказано, что за него принимали смесь Hg и HgO; см.: *Fricke R., Ackermann P.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1933. — Bd. 211. — S. 233.

Таблица 8.4

Свойства оксидов элементов 12-й группы

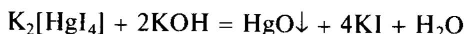
Оксид	Окраска	Температура плавления, °С	Кристаллическая структура	Метод синтеза
ZnO	Белая	1 975	Типа вюрцита	$ZnCO_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} ZnO + CO_2$
CdO	Коричневая	900*	Типа NaCl	$Cd(OH)_2 \xrightarrow{180\,^\circ C} CdO + H_2O$
HgO	Желтая или красная	400**	Зигзагообразные цепи Hg—O···Hg—O···	$2Hg + O_2 = 2HgO$ $HgCl_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + 2NaCl + H_2O$

* Возгоняется.

** С разложением.

чив и при нагревании выше 400 °С разлагается на ртуть и кислород. Эта реакция была использована Дж. Пристли для получения кислорода.

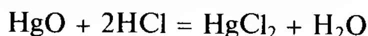
Помимо описанной выше ромбической модификации известна красная ромбоэдрическая форма HgO, образующаяся при медленном приливании концентрированной щелочи к разбавленному раствору тетраиодомеркурата(II) калия $K_2[HgI_4]$:



$$K_2[HgI_4] + 2KOH = HgO\downarrow + 4KI + H_2O$$

Она также построена из цепей, однако не плоских, а закрученных в спирали.

Оксиды элементов 12-й группы практически не растворимы в воде и не взаимодействуют с ней, но реагируют с кислотами с образованием солей:



$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O$$

Оксид цинка амфотерен: он легко растворяется в растворах щелочей с образованием гидроксоцинкатов $[Zn(OH)_3]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Оксид кадмия образует гидроксокомплексы $[Cd(OH)_4]^{2-}$ лишь в очень крепких щелочных растворах, а оксид ртути(II) с растворами щелочей не взаимодействует. Таким образом, оснóвные свойства оксидов усиливаются при движении вниз по группе.

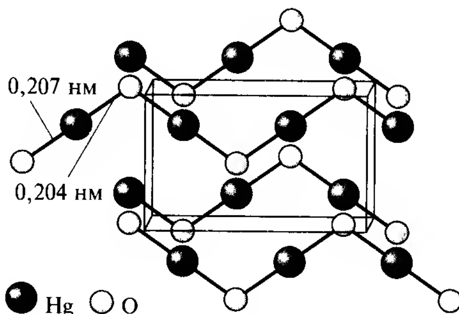


Рис. 8.6. Строение оксида ртути HgO

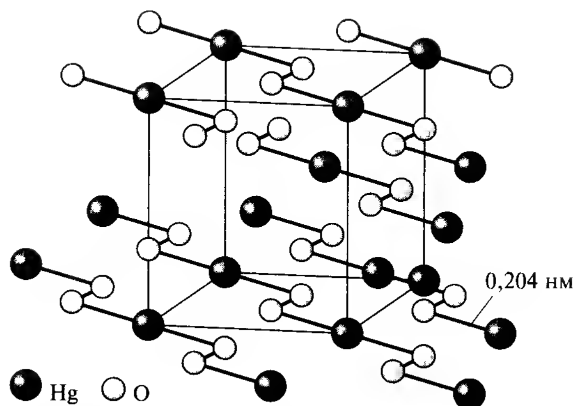


Рис. 8.7. Строение пероксида ртути HgO_2

Меркураты(II) $M^I_2HgO_2$ представляют собой бесцветные тетрагональные кристаллы, чувствительные к влаге воздуха и разлагающиеся водой с выделением оксида HgO. Их получают нагреванием оксида ртути с пероксидами и надпероксидами щелочных металлов. В структуре этих соединений присутствуют линейные ионы $[O—Hg—O]^{2-}$. Сложные оксомеркураты $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ являются высокотемпературными сверхпроводниками*.

Цинкаты и кадматы, получаемые сплавлением оксидов или карбонатов, имеют состав Na_2MO_2, $Na_2M_2O_3$, Na_6MO_4. В их структуре содержатся тетраэдры $[MO_4]$, объединенные в цепи и сетки. При растворении в воде кадматы гидролизуются до гидроксида, а цинкаты переходят в раствор в виде гидроксокомплексов.

При действии на соли металлов 12-й группы пероксидом водорода образуются пероксиды MO_2, при нагревании или ударе разлагающиеся со взрывом. Пероксид ртути представляет собой оранжевые кристаллы, построенные из цепей с линейными группами O—Hg—O, аналогичными найденным в оксиде** (рис. 8.7). Кислоты разлагают пероксиды с выделением пероксида водорода.

Окислительные свойства оксидов усиливаются вниз по группе, это демонстрируют температуры их восстановления: оксид цинка восстанавливается углеродом при 900 °C, оксид кадмия — при 500 °C, оксид ртути разлагается выше 400 °C даже без участия восстановителя.

Среди оксидов 12-й группы наибольшее практическое значение имеет оксид цинка. Под названием цинковые белила его применяют в качестве белого пигмента для красок, как наполнитель в резиновой промышленности, при производстве специальных стекол и эмалей (заменяет токсичный PbO в хрустале), фунгицидов, магнитных материалов. Являясь полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ, оксид цинка находит применение в устройствах для защиты электрических цепей от перегрузок, полупроводниковых источниках света в видимой и ультрафиолетовой областях. Очищенный препарат входит в состав косметических кремов и мазей. Иногда его заменяют пероксидом цинка ZnO_2, который обладает антисептическими свойствами. Оксид кадмия входит в состав эмалей.

---

* *Antipov E. V., Abakumov A. M., Putilin S. N.* // Supercond. Sci. Technol.— 2002. — V. 15. — P. R31.

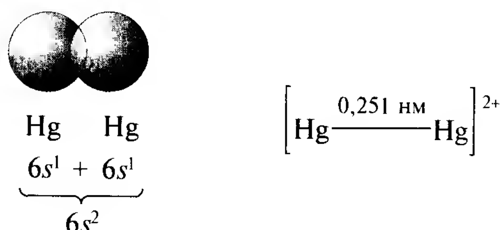
** *Puselj M., Ban Z., Lukacevik E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1985. — Bd. 528. — S. 191.

8.6. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 12-Й ГРУППЫ

Цинк и кадмий в кислородных соединениях проявляют единственную степень окисления +2, в то время как для ртути известны катионы Hg_2^{2+}, Hg_3^{2+} и Hg_4^{2+}, входящие в состав солей.

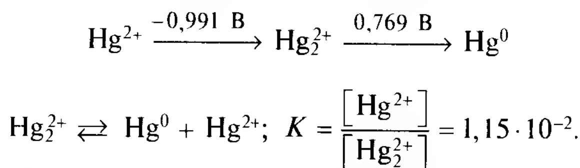
Соединения элементов в степени окисления +1

Степень окисления +1 представлена соединениями ртути, содержащими кластерные группировки. Наиболее стабильны биядерные катионы Hg_2^{2+}, образование которых обусловлено высокой устойчивостью $6s^2$-электронной пары и стремлением атома ртути при окислении сохранить эту пару хотя бы в виде ковалентной связи, одновременно принадлежащей обоим атомам:



Расстояние между атомами ртути в кластере оказывается даже меньше, чем в металле. Кластерный катион* не содержит неспаренных электронов, поэтому все соединения, в состав которых он входит, диамагнитные, несмотря на электронную конфигурацию Hg^{+1} $5d^{10}6s^1$.

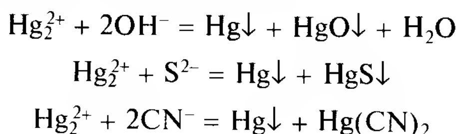
Ион диртути(I) в форме аквакомплекса $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$ при стандартных условиях устойчив к диспропорционированию:



$$Hg^{2+} \xrightarrow{-0,991\ В} Hg_2^{2+} \xrightarrow{0,769\ В} Hg^0$$

$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^0 + Hg^{2+};\quad K = \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg_2^{2+}]} = 1,15 \cdot 10^{-2}.$$

Однако при введении анионов, понижающих окислительный потенциал ртути(II) путем связывания ионов Hg^{2+} в комплексы или малорастворимые соединения, равновесие диспропорционирования смещается вправо. Это происходит под действием на соли ртути(I) ионов OH^-, S^{2-}, CN^-, SCN^-, F^-, I^-, молекул аммиака, аминов и ацетилацетона:



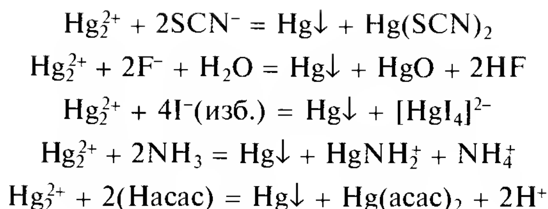
$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg\downarrow + HgO\downarrow + H_2O$$

$$Hg_2^{2+} + S^{2-} = Hg\downarrow + HgS\downarrow$$

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- = Hg\downarrow + Hg(CN)_2$$

---

* Лишь при облучении ультрафиолетом удается вызвать его диссоциацию на два радикала Hg^+. На воздухе эти частицы мгновенно окисляются: $2Hg^+ + O_2 + 2H^+ = 2Hg^{2+} + H_2O_2$; см.: *Vogler A., Kunkely H.* // Inorg. Chim. Acta. — 1989. — V. 162. — P. 169.



$$Hg_2^{2+} + 2SCN^- = Hg\downarrow + Hg(SCN)_2$$

$$Hg_2^{2+} + 2F^- + H_2O = Hg\downarrow + HgO + 2HF$$

$$Hg_2^{2+} + 4I^-(\text{изб.}) = Hg\downarrow + [HgI_4]^{2-}$$

$$Hg_2^{2+} + 2NH_3 = Hg\downarrow + HgNH_2^+ + NH_4^+$$

$$Hg_2^{2+} + 2(Hacac) = Hg\downarrow + Hg(acac)_2 + 2H^+$$

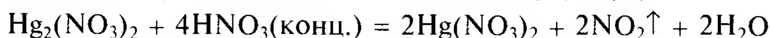
Таким образом, соли ртути(I) устойчивы лишь с анионами кислородсодержащих кислот, а также с хлоридом и бромидом.

Из солей ртути(I) чаще используют нитрат, кристаллизующийся в виде $Hg_2(NO_3)_2(H_2O)_2$ из растворов, полученных взаимодействием избытка ртути с разбавленной азотной кислотой. Реакцию проводят на холоду, медленно — в течение нескольких дней. Вещество представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы со слабым запахом азотной кислоты, выделяющейся из-за гидролиза. Они содержат линейные ионы $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$. При температуре 70 °C нитрат плавится в собственной кристаллизационной воде, а при более высокой температуре разлагается на оксид ртути HgO, NO_2 и H_2O. Осторожной дегидратацией удается получить желтый безводный нитрат $Hg_2(NO_3)_2$. Под действием воды как безводная соль, так и ее гидрат гидролизуются с выделением желтого осадка гидроксонитрата $Hg_4(OH)(NO_3)_3$, поэтому для получения растворов соли используют не воду, а азотную кислоту.

В структуре $Hg_4(OH)(NO_3)_3$ биядерные кластеры Hg_2^{2+} связаны между собой мостиковыми μ_3-гидроксогруппами, а нитрат-ионы дополняют координационное число некоторых атомов ртути до трех (рис. 8.8). В продуктах гидролиза обнаружены и другие соли: $Hg_{10}(OH)_4(NO_3)_6$ и $Hg_4O(NO_3)_2 \cdot HNO_3$*. При действии на раствор нитрата избытка серной кислоты из раствора кристаллизуется малорастворимый сульфат Hg_2SO_4. Он растворяется в крепкой серной кислоте и кристаллизуется в виде кислой соли $Hg_2(HSO_4)_2$**. При действии на раствор нитрата ртути(I) карбонатом натрия сначала выпадает желтоватый осадок карбоната Hg_2CO_3, который быстро становится серым из-за разложения на ртуть, оксид ртути(II) и углекислый газ. Хромат натрия при нагревании осаждает из раствора нитрата ртути(I) красные кристаллы Hg_2CrO_4. Получены также соли ртути(I) с большинством других кислородсодержащих кислот: хлорат, перхлорат, ацетат, трифторацетат, оксалат, орто- и пирофосфаты. Силикат и гидроксокарбонат встречаются в природе в виде очень редких минералов: эдгарбейлита $Hg_6Si_2O_7$ и питербайлиссита $Hg_3(CO_3)(OH) \cdot H_2O$. Все вещества содержат биядерные кластеры Hg_2^{2+}, сохраняющиеся и в синтезируемых из них комплексных соединениях, например $[Hg_2(phen)_2](NO_3)_2$. Гидроксид и оксид ртути(I) неизвестны.

Комплексы ртути(I) получены лишь с азотдонорными лигандами низкой основности, такими как бипиридил, фенантролин, пиридин. Амины, включая анилин, подобно аммиаку вызывают диспропорционирование ртути(I) на ртуть(II) и ртуть.

Соединения ртути(I) могут быть окислены до ртути(II):



$$Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3(\text{конц.}) = 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Раствор нитрата ртути(I) медленно окисляется даже кислородом воздуха, поэтому во избежание окисления его хранят над слоем ртути.

* *Brodersen K., Liehr G., Prochaska D.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1985. — Bd. 521. — S. 15, 215; *Kamenar B.* // Acta Cryst. C. — 1986. — V. 42. — P. 385.

** *Stiewe A., Kemnitz E., Troyanov S. I.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1999. — Bd. 625. — S. 329.

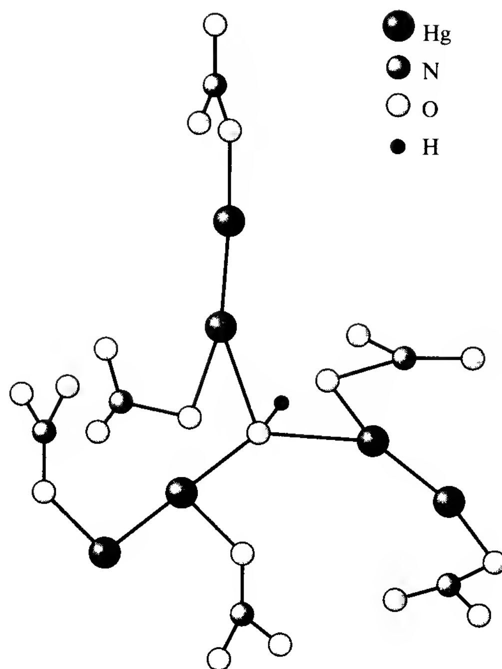
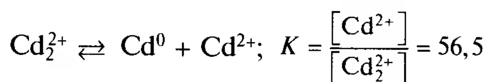


Рис. 8.8. Фрагмент структуры $Hg_4(OH)(NO_3)_3$

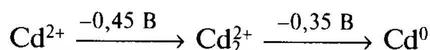
Восстановители, такие как хлорид олова(II) или более активные, чем ртуть, металлы, например медь, выделяют из солей Hg_2^{2+} свободную ртуть.

Для цинка и кадмия степень окисления +1 не характерна, хотя такие соединения известны. Так, при растворении металлов в расплавах их безводных хлоридов получены желтые диамагнитные стекла, предположительно содержащие биядерные катионы M_2^{2+} (M = Zn, Cd). Для кадмия данная степень окисления установлена более надежно в кристаллах $Cd_2(AlCl_4)_2$, полученных взаимодействием кадмия с расплавом тетрахлоралюмината $Cd(AlCl_4)_2$. Содержащийся в них ион Cd_2^{2+}, построенный аналогично ртутному кластеру, охарактеризован рентгенографически (Cd—Cd 0,258 нм)*. Импульсным радиолизом водных растворов солей кадмия(II) генерированы крайне неустойчивые парамагнитные частицы Cd^+. Недавно восстановлением перхлората кадмия(II) кадмием при температуре 65 °С получены миллимолярные водные растворы, содержащие ионы Cd_2^{2+} (в инертной атмосфере при температуре 24 °С их период полураспада составляет 25 ч). Оценены константа диспропорционирования



$$Cd_2^{2+} \rightleftarrows Cd^0 + Cd^{2+};\quad K = \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd_2^{2+}]} = 56{,}5$$

и потенциалы



$$Cd^{2+} \xrightarrow{-0{,}45\ В} Cd_2^{2+} \xrightarrow{-0{,}35\ В} Cd^0$$

Биядерный катион Cd_2^{2+} по восстановительной способности сопоставим** с ионом U^{3+}.

* *Faggiani R., Gillespie R.J., Vekris J.E.* // Chem. Commun. — 1986. — P. 517.
** *Babich O.A., Gould E.S.* // Chem. Commun. — 2001. — P. 998.

Катионы ртути в низких степенях окисления

В сильнокислых неводных растворителях в присутствии ряда анионов образуются линейные катионы Hg_n^{2+} из связанных между собой атомов ртути, находящихся в дробных степенях окисления. С ростом числа атомов *n* свойства таких веществ приближаются к металлическим, причем по мере повышения заряда на атоме ртути наблюдается увеличение расстояния Hg—Hg.

Синтез соединений, содержащих полиядерные катионы, обычно осуществляют взаимодействием ртути с сильными льюисовыми кислотами AsF_5 и SbF_5 в жидком диоксиде серы или фторосульфоновой кислоте:



$$3Hg + 3AsF_5 = Hg_3(AsF_6)_2 + AsF_3$$



$$4Hg + 3AsF_5 = Hg_4(AsF_6)_2 + AsF_3$$

Согласно другому методу вместо пентафторидов используют гексафториды $Hg(AsF_6)_2$ и $Hg(SbF_6)_2$. Образующиеся вещества представляют собой матово-желтые (Hg_3^{2+}) или темно-красные (Hg_4^{2+}) кристаллы, которые нацело разлагаются

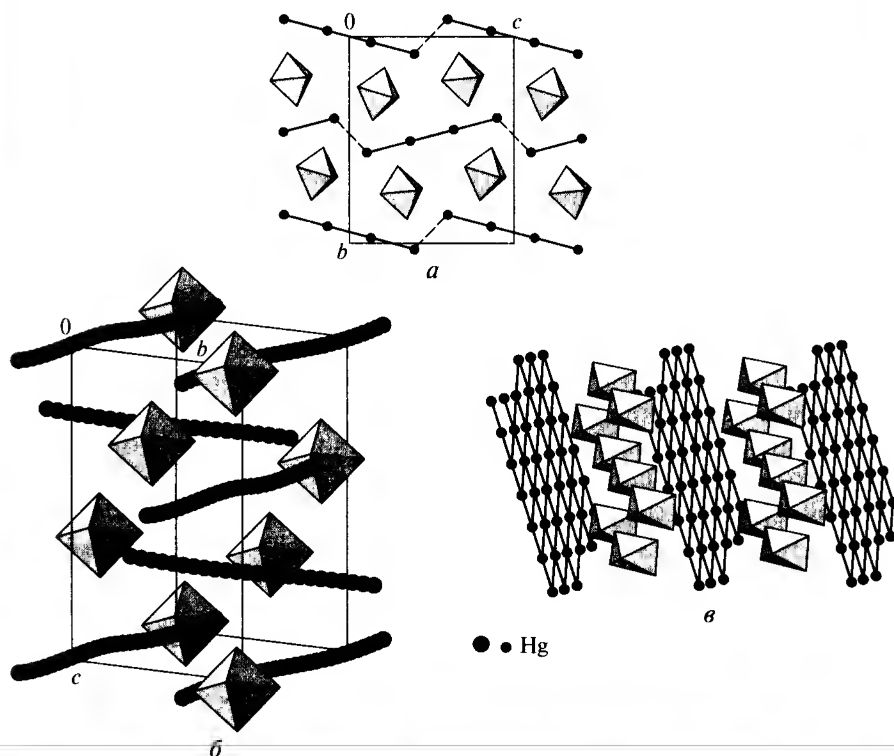


Рис. 8.9. Соединения ртути в низких степенях окисления:

а — линейные катионы Hg_4^{2+} в структуре $Hg_4(AsF_6)_2$; *б* — бесконечные разупорядоченные цепочки из атомов ртути в $Hg_{3-x}AsF_6$; *в* — гексагональные слои Hg_n в структуре Hg_3NbF_6

водой на ртуть и соли Hg_2^{2+}. Изучение кристаллической структуры этих веществ показало, что в них присутствуют линейные группы из атомов ртути (рис. 8.9).

При синтезе три- и тетраядерных катионов было замечено, что на поверхности жидкой ртути образуются золотистые с металлическим блеском кристаллы $Hg_{3-x}AsF_6$, в структуре которых присутствуют разупорядоченные цепочки из атомов ртути. Это вещество обладает анизотропной металлической проводимостью, т.е. проводит ток лишь в определенных направлениях, а при низких температурах становится сверхпроводником. Время его жизни ограничено несколькими минутами, после чего кристаллы растворяются, образуя соли Hg_3^{2+}.

Аналогичные соединения получены и с другими гексафторанионами MF_6^-, где M = Sb, Nb, Ta. Если золотистые кристаллы $Hg_{3-x}NbF_6$ с бесконечными цепочками не удалять из реакционной смеси, а оставлять в растворе с ртутью и катионами Hg_n^{2+}, то через некоторое время они превращаются в тонкие гибкие серебристые пластинчатые кристаллы Hg_3NbF_6, напоминающие алюминиевую фольгу. В них атомы ртути объединены в плоские гексагональные слои, разделенные слоями плотно упакованных октаэдров NbF_6^-. Расстояния Hg—Hg в слоях длиннее, чем в цепочках, но короче, чем в металле. При нагревании до 120 °С серебристые кристаллы превращаются в исходные золотистые, т.е. вновь приобретают цепочечную структуру.

В некоторых соединениях, в том числе минерале кузнецовите $Hg_3(AsO_4)Cl$, обнаружены треугольные группировки Hg_3^{4+}, образующие бесконечные плоские сетки из атомов ртути, в ячейках которых размещены анионы*.

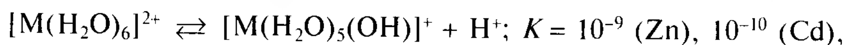
---

* *Первухина Н.В., Магарилл С.А., Борисов С.В.* // Успехи химии. — 1999. — Т. 68. — С. 683; *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структ. химии. — 2003. — Т. 44. — С. 494.

Соединения элементов в степени окисления +2

Степень окисления +2 наиболее характерна для всех элементов группы и соответствует электронной конфигурации d^{10} с полностью заполненным d-подуровнем. Соединения цинка и кадмия часто обладают сходным строением и близкими свойствами и настолько сильно отличаются от соединений ртути, что это делает неправомерным сопоставление свойств всех трех элементов. При переходе от цинка к кадмию в связи с ростом ионного радиуса усиливается осно́вный характер гидроксида, уменьшается степень гидролиза солей, повышается координационное число.

Соединения цинка(II) и кадмия(II). В водных растворах солей цинка и кадмия в кислой среде преобладают гексаакваионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Отсутствие окраски связано с полностью заполненным d-подуровнем и невозможностью d—d-переходов. Слабокислая среда возникает вследствие гидролиза:



$$[M(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [M(H_2O)_5(OH)]^+ + H^+;\ K = 10^{-9}\ (Zn),\ 10^{-10}\ (Cd),$$

который в концентрированных растворах сопровождается образованием полиядерных гидроксокатионов, например $[(H_2O)_5M(\mu_2\text{-}OH)M(H_2O)_5]^{3+}$. Точный их состав неизвестен, так как гидроксосоли, которые удается выделить из растворов, например $Zn_4(OH)_6(SO_4)(H_2O)_5$, представляют собой полимеры с

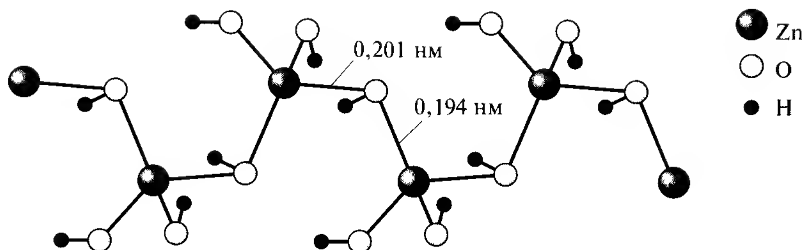
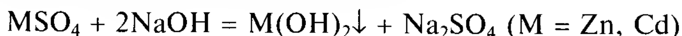


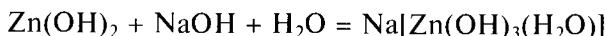
Рис. 8.10. Строение аниона в $Na[Zn(OH)_3]$

мостиковыми группами μ_2-OH, μ_3-OH*. Действием щелочи осаждают белые студенистые осадки аморфных гидроксидов:



$$MSO_4 + 2NaOH = M(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4 \ (M = Zn, Cd)$$

Процесс проходит через стадию образования осно́вных солей. Гидроксид цинка ($K_b = 4 \cdot 10^{-5}$) по силе примерно равен гидроксидам других 3*d*-металлов: железа(II) и марганца(II), а гидроксид кадмия ($K_b = 5 \cdot 10^{-3}$) лишь на порядок его слабее. Именно этой существенной разницей в константах основности объясняется тот факт, что гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ легко растворяется в избытке щелочей:



$$Zn(OH)_2 + NaOH + H_2O = Na[Zn(OH)_3(H_2O)]$$

в то время как гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$ растворяется лишь в очень концентрированном щелочном растворе.

По-видимому, в водных растворах, полученных при взаимодействии гидроксида цинка $Zn(OH)_2$ с щелочью, преобладают тетраэдрические акватригидроксоцинкат-ионы $[Zn(OH)_3(H_2O)]^-$, которые при концентрировании раствора отщепляют молекулы воды и объединяются в цепочки посредством мостиковых OH-групп. Именно так построены все известные кристаллические гидроксоцинкаты натрия (рис. 8.10).

В солях щелочноземельных металлов могут присутствовать тетраэдрические тетрагидроксоцинкат-ионы ($Sr[Zn(OH)_4](H_2O)$**) и даже октаэдрические гексагидроксокомплексы ($Ba_2[Zn(OH)_6]$).

Предполагают, что гидроксокадмат-ионы, например $[Cd(OH)_4(H_2O)_2]^{2-}$, $[Cd(OH)_6]^{4-}$, имеют октаэдрическую геометрию, однако кристаллические структуры твердых солей неизвестны.

Гидроксид цинка существует в виде нескольких полиморфных модификаций, наиболее устойчивая из которых (ε-$Zn(OH)_2$) построена из тетраэдров $[Zn(OH)_4]$, объединенных в трехмерный каркас. Гидроксид кадмия изоструктурен $Mg(OH)_2$.

Соли цинка и кадмия с анионами кислородсодержащих кислот, как правило, изоморфны солям магния, но менее устойчивы при нагревании. Среди солей цинка и кадмия малорастворимы сульфиды, фосфаты, карбонаты, оксалаты, силикаты и сульфиты. Безводные карбонаты, сульфаты, нитраты термически разлагаются до оксидов.

---

* *Bear J. T., Grey I. E.* // Acta Cryst. B. — 1986. — V. 42. — P. 32.

** *Stahl R., Jacobs H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1997. — Bd. 623. — S. 1273.

Семиводный сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (цинковый купорос) выделяется в виде бесцветных ромбических кристаллов из растворов, полученных взаимодействием цинка с серной кислотой. Иногда соль трудно кристаллизуется. В таком случае ее можно осадить в виде двойного сульфата $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ со структурой шенита, добавив сульфат аммония. Сульфат кадмия кристаллизуется в виде гидрата сложного состава $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$*. Растворение металла в серной кислоте протекает медленно, поэтому для ускорения реакции в раствор добавляют азотную кислоту. Для синтеза этого вещества можно использовать также реакцию замещения кадмием меди в сульфате меди(II).

Для обоих металлов известны кислые $M(HSO_4)_2$ и осно́вные соли $M_2(OH)_2SO_4$, $M_4(OH)_6SO_4$. Кислые сульфаты получают кристаллизацией из крепкой серной кислоты, а осно́вные — нейтрализацией растворов сульфатов до pH 8. При хранении цинковый купорос выветривается, переходя в гексагидрат, а при нагревании гидролизуется, превращаясь при 600 °C в оксосоль $Zn_3O(SO_4)_2$. Сплавлением оксида ZnO с пиросульфатом натрия при 500 °C получен комплекс $Na_2[Zn(SO_4)_2]$, в котором цинк находится в тригонально-бипирамидальном окружении из атомов кислорода**. Сульфат кадмия при нагревании до 110 °C обезвоживается до моногидрата, а при 200 °C — до безводного сульфата $CdSO_4$, который плавится без разложения при температуре 1 135 °C.

Сульфиты цинка и кадмия $MSO_3 \cdot nH_2O$ осаждают из растворов солей добавлением сульфита натрия.

Нитраты цинка и кадмия получают растворением карбонатов или гидроксидов в азотной кислоте, из растворов они кристаллизуются в виде гидратов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, расплывающихся на воздухе. Нитрат цинка при нагревании гидролизуется, нитрат кадмия — обезвоживается при температуре 190 °C, а при 350 °C разлагается до оксида. Действием щелочи на раствор нитрата получают кристаллы осно́вных солей $M_3(OH)_4(NO_3)_2$, $M_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, имеющие слоистую структуру***. Гидроксонитраты состава $M(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ образуются при кипячении раствора нитрата с оксидом. Безводный нитрат цинка получают взаимодействием цинка с N_2O_4.

Гидрофосфат натрия осаждает из растворов солей цинка и кадмия белый студенистый осадок средней соли $M_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, который со временем кристаллизуется. В присутствии ионов аммония при pH 7,5 образуется двойной фосфат MNH_4PO_4, при нагревании превращающийся в пирофосфат $M_2P_2O_7$. Все фосфаты легко растворимы в разбавленных кислотах и растворе аммиака. Известны также осно́вные соли $Zn_2PO_4(OH)$ и $Cd_5(PO_4)_3OH$ со структурой гидроксоапатита. Их получают осаждением раствором среднего фосфата и кипячением полученного осадка с водой. Кислые соли $M(H_2PO_4)_2$ образуются при взаимодействии карбонатов с избытком фосфорной кислоты. При нагревании они превращаются в метафосфаты.

При действии на растворы солей цинка и кадмия карбонатом натрия выпадают белые осадки осно́вных солей переменного состава, которые со временем кристаллизуются. При замене карбоната натрия на карбонат аммония осадок гидроксокарбоната цинка образуется в значительно меньшем количестве, в избытке реагента он растворяется, переходя в аммиачный комплекс. Для кадмия таким способом удается получить среднюю соль.

Чистый кристаллический карбонат кадмия $CdCO_3$ получают растворением образующегося осадка в аммиаке и кипячением полученного раствора, в котором кадмий присутствует в виде $[Cd(NH_3)_4]CO_3$.

---

* *Caminiti R., Johansson G.* // Acta Chem. Scand. — 1981. — V. 35. — P. 451.

** *Berg R. W., Thorup N.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 3485.

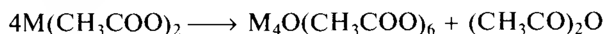
*** Структура осно́вных нитратов Zn, Ni, Co, Cu, Mg может быть представлена как структура брусита $Mg(OH)_2$, между слоями которого расположены анионы NO_3^-; см.: *Biswick T., Jones W., Pacula A., Serwicka E.* // J. Solid State Chem. — 2006. — V. 179. — P. 49.

Среди кристаллических осно́вных карбонатов известен $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, встречающийся в природе в виде минерала гидроцинкита. Средний карбонат цинка $ZnCO_3$ (минерал смитсонит со структурой кальцита) получают, приливая в охлажденный до 3 °С раствор сульфата цинка раствор гидрокарбоната калия, через который предварительно длительное время пропускали углекислый газ. Другим методом синтеза служит пропускание углекистого газа через суспензию гидроксида цинка. При нагревании до 150—300 °С карбонаты разлагаются, превращаясь в оксиды.

При действии на соли цинка раствором силиката натрия образуется аморфный осадок переменного состава, который не удается закристаллизовать. Прокаливание его при 800 °С приводит к образованию ортосиликата Zn_2SiO_4 (минерал виллемит). Последний наряду с метасиликатом $ZnSiO_3$ также получают сплавлением оксида цинка с кремнеземом. Известен природный минерал гемиморфит $Zn_4Si_2O_7(OH)_2(H_2O)$.

Азиды цинка и кадмия $M(N_3)_2$ сильно взрывчаты; их получают действием на карбонаты 24%-й HN_3*.

Ацетаты цинка и кадмия $M(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ получают действием уксусной кислоты на карбонаты. Оба вещества хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне. При нагревании до 130 °С они обезвоживаются, а примерно при 250 °С разлагаются, превращаясь в оксоацетаты $M_4O(CH_3COO)_6$:

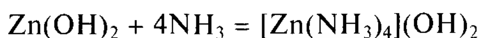


$$4M(CH_3COO)_2 \longrightarrow M_4O(CH_3COO)_6 + (CH_3CO)_2O$$

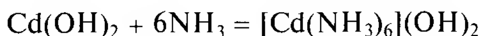
построенные аналогично оксоацетату бериллия (см. т. 2, с. 61), но в отличие от него легко гидролизующиеся водой.

Легкость гидролиза обусловлена возможностью цинка и кадмия повышать координационное число до шести. Оксоацетат цинка летуч и может быть очищен сублимацией, а оксоацетат кадмия при нагревании до 300 °С разлагается до оксида.

Соединения цинка(II) в гораздо большей степени ковалентны, чем соединения кадмия(II), это объясняется меньшим ионным радиусом цинка при одном и том же типе оболочки. Поэтому комплексные соединения цинка более устойчивы. Например, константа устойчивости комплекса $[M(NH_3)_6]^{2+}$ для цинка равна $5{,}6 \cdot 10^{12}$, для кадмия — $3{,}6 \cdot 10^4$. При действии на гидроксиды цинка и кадмия раствором аммиака осадки растворяются:



$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$



$$Cd(OH)_2 + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6](OH)_2$$

Однако при кипячении растворов или разбавлении их водой разрушается лишь кадмиевый комплекс — в осадок выпадает гидроксид $Cd(OH)_2$. В растворах аммиакатов цинка(II) и кадмия(II) преобладают тетраэдрические ионы $[M(NH_3)_4]^{2+}$, известные и в твердых солях, например $[Zn(NH_3)_4](ClO_4)_2$, или октаэдрические ионы $[M(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Гексааммиакаты цинка и кадмия могут быть получены лишь из жидкого аммиака.

В некоторых случаях тетраэдрические и октаэдрические комплексы в растворе находятся в равновесии друг с другом, которое смещается в ту или иную сторону в зависимости от различных факторов, например от размера катиона, который напрямую связан с энергией кристаллической решетки образующейся твердой фазы. Один из примеров был уже приведен выше при обсуждении гидроксоцинкатов. Так, катионы сравнительно небольшого раз-

---

* *Karan F., Schnick W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2005. — Bd. 631. — S. 2315.

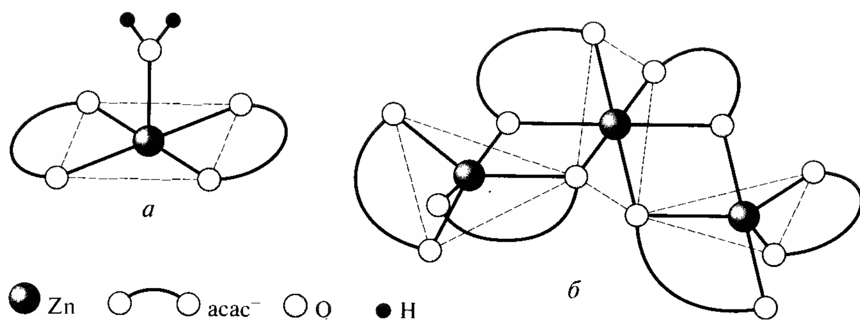
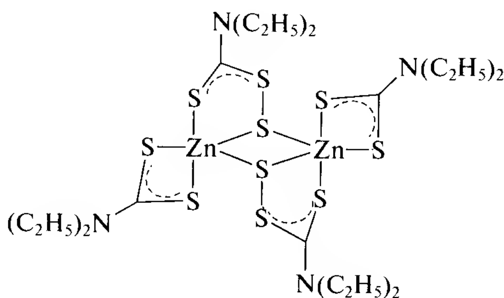


Рис. 8.11. Строение ацетилацетоната цинка:
а — $Zn(acac)_2(H_2O)$; *б* — $Zn_3(acac)_6$

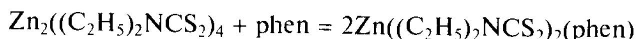
мера стабилизируют комплексы с координационным числом 4, а крупные катионы, такие как Ba^{2+}, способны кристаллизовать гексагидроксоанионы. Для этих же целей пригодны и комплексные двухзарядные катионы переходных металлов, например $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ или $[Cu(phen)_3]^{2+}$.

Ацетилацетонат цинка выделяется из водных растворов в виде моногидрата $Zn(acac)_2(H_2O)$ с тригонально-бипирамидальной геометрией координационной сферы. При нагревании в вакууме он обезвоживается и возгоняется, образуя тример $Zn_3(acac)_6$ (рис. 8.11).

Среди комплексов с серасодержащими лигандами важную роль играют диалкилдитиокарбаматы, используемые в качестве антиоксидантов в моторных топливах и вулканизаторов каучука. Большинство из них представляет собой димеры с двумя сульфидными мостиками:



Каждый атом металла с координационным числом пять расположен в центре искаженной тригональной бипирамиды*. Под действием хелатирующих азотдонорных лигандов, таких как фенантролин или бипиридил, димеры превращаются в мономеры с октаэдрической координацией за счет присоединения бидентатного лиганда:



$$Zn_2((C_2H_5)_2NCS_2)_4 + phen = 2Zn((C_2H_5)_2NCS_2)_2(phen)$$

---

* *Manoharan P. T.* // Inorg. Chem. — 1990. — V. 29. — P. 4011.

Цианиды цинка и кадмия

Цианиды цинка и кадмия $M(CN)_2$ (рис. 8.12) выпадают в виде белых осадков при добавлении цианидов щелочных металлов к растворам солей цинка и

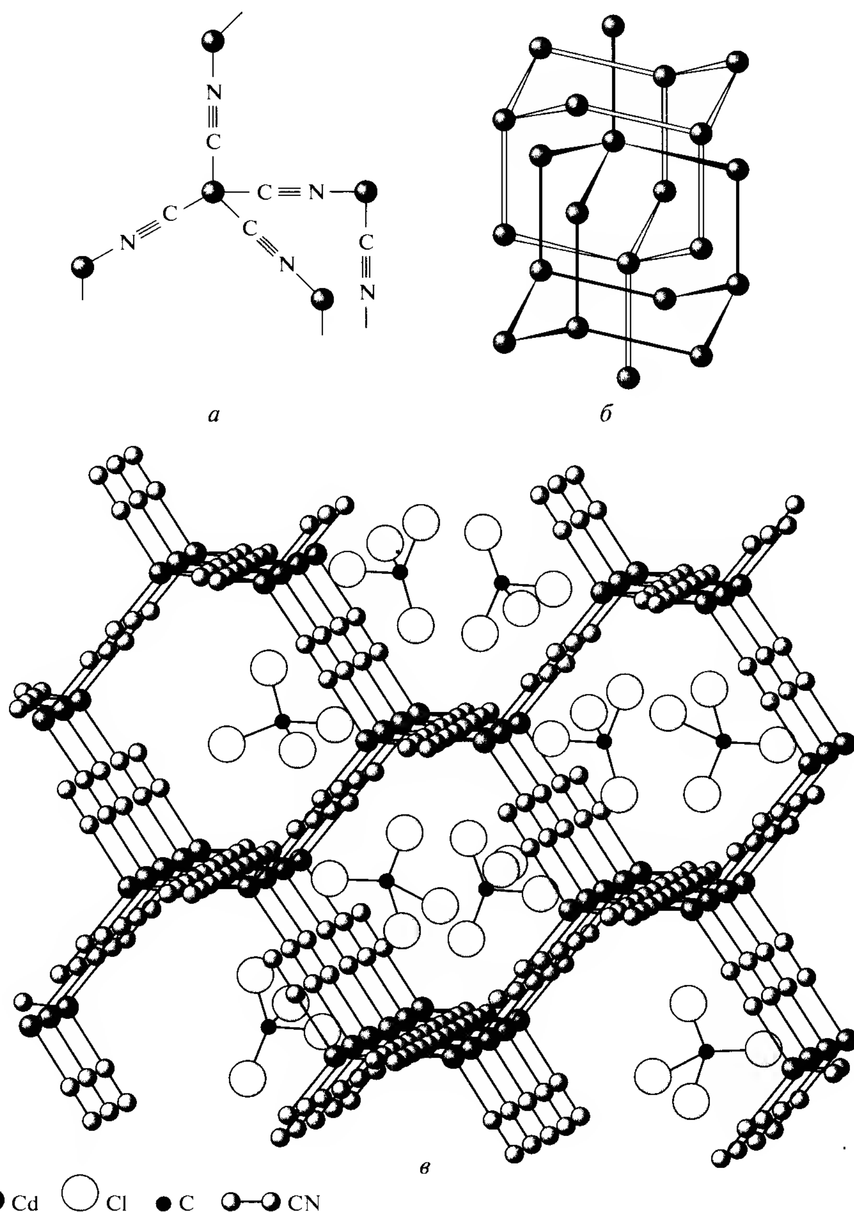


Рис. 8.12. Цианид кадмия:

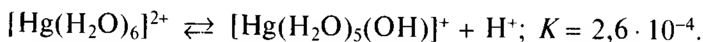
а — координационное окружение кадмия; *б* — «алмазоподобная» структура (группы CN^- показаны прямыми линиями, соединяющими атомы кадмия); *в* — клатрат с CCl_4

кадмия. В избытке цианид-ионов осадки растворяются, образуя комплексные анионы, например $[M(CN)_4]^{2-}$ и $[M_2(CN)_7]^{3-}$. Щелочные растворы комплексных цианидов используют при электролитическом нанесении кадмиевых покрытий.

Желтая кровяная соль осаждает из растворов солей цинка и кадмия белые осадки $M_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$, которые при избытке осадителя превращаются в соединения состава $K_2M[Fe(CN)_6]$. При осаждении из теплого аммиачного раствора выделяется двойная комплексная соль $(NH_4)_2M[Fe(CN)_6]$, а из концентрированных аммиачных растворов — аммиакат $[M(NH_3)_4]_2[Fe(CN)_6]$.

При действии на соли цинка и кадмия красной кровяной солью выпадают желтые осадки $M_3[Fe(CN)_6]_2$, растворимые в соляной кислоте и растворе аммиака. В присутствии ионов калия образуются крупные красные кристаллы $KM[Fe(CN)_6]$.

Цианиды $M(CN)_2$ имеют необычную кристаллическую структуру, образованную двумя независимыми друг от друга подрешетками, напоминающими строение алмаза и образованными тетраэдрами из атомов металла, соединенными мостиковыми цианидными группами. При смещении одной подрешетки относительно другой в структуре возникают пустоты, которые могут заполняться молекулами растворителя. Например, если в водный раствор, содержащий хлорид кадмия и тетрацианокадмат калия $K_2[Cd(CN)_4]$, налить органический растворитель, например четыреххлористый углерод, на границе двух слоев образуются кристаллы клатрата $Cd(CN)_2 \cdot CCl_4$, в котором молекулы CCl_4 расположены внутри гексагональных каналов, образовавшихся при смещении одной из подрешеток (см. рис. 8.12).



Соединения ртути(II). Соли ртути(II) подобно соединениям цинка и кадмия бесцветны, но в отличие от них в водных растворах сильно гидролизованы:

$$[Hg(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [Hg(H_2O)_5(OH)]^+ + H^+; \; K = 2,6 \cdot 10^{-4}.$$

С целью подавления гидролиза и избежания образования осадков осно́вных солей растворы подкисляют.

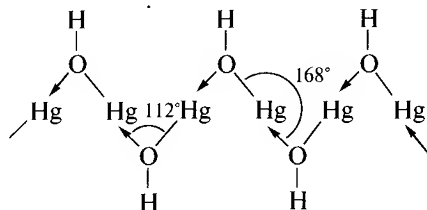
Ионы $[Hg(H_2O)_6]^{2+}$ обнаружены в структуре гексагидрата перхлората ртути(II) $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, присутствуют они и в подкисленных растворах этой соли. Гидролиз солей ртути сопровождается образованием полиядерных гидроксо- и оксокатионов $[Hg_2(OH)(H_2O)_2]^{3+}$, $[Hg_3O(H_2O)_3]^{4+}$, $[Hg_4O(OH)(H_2O)_3]^{5+}$, причем на заключительных стадиях процесса оксоформы преобладают. Гидролиз протекает до конечного продукта — оксида HgO.

Гидроксид ртути(II) не известен, хотя в сильноразбавленных растворах солей ртути на конечных стадиях гидролиза предполагают образование линейных молекул [HO—Hg—OH].

Соли ртути(II) известны преимущественно с сильными кислородсодержащими кислотами. В растворах они сильно гидролизованы, многие лишь частично диссоциированы. При нагревании все они разлагаются до оксида, а выше 400 °С — и до металла.

Среди солей ртути(II) в лабораторной практике часто используют нитрат $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, кристаллизующийся из растворов, полученных растворением ртути в

избытке концентрированной азотной кислоты*. В растворах этой соли наряду с акваионами присутствуют катионы $Hg(NO_3)^+$ и недиссоциированные молекулы $Hg(NO_3)_2$. При добавлении нитрат-ионов образуются ацидокомплексы $[Hg(NO_3)_3]^-$, $[Hg(NO_3)_4]^{2-}$. Растворением оксида ртути в растворе нитрата ртути получают осно́вные соли, например $Hg(OH)NO_3$, состоящие из бесконечных зигзагообразных цепей между которыми расположены нитрат-ионы:



При температуре 145 °С вещество плавится в своей кристаллизационной воде, а при дальнейшем нагревании разлагается, превращаясь в красную форму оксида ртути(II); при более высокой температуре выделяется ртуть. Безводную соль получают растворением гидрата в расплавленном бромиде ртути или взаимодействием оксида HgO с N_2O_4. Действием на нитрат ртути(II) нитритом калия выделяют нитритный комплекс $K_3[Hg(NO_2)_4]NO_3$, в котором атом ртути координирован восемью атомами кислорода четырех нитритных групп, расположенными в вершинах архимедовой антипризмы. Комплекс состава $K_2[Hg(NO_2)_4]$ получают по реакции обмена между сулемой $HgCl_2$ и нитритом серебра с последующим добавлением избытка нитрита калия. Известен гексанитромеркурат ртути(II)-рубидия $Rb_2Hg[Hg(NO_2)_6]$ (рис. 8.13). Средний нитрит ртути(II) известен, но неустойчив.

Сульфат $HgSO_4$ получают растворением ртути или ее оксида в концентрированной серной кислоте. Из растворов в разбавленной серной кислоте кристаллизуется моногидрат $HgSO_4 \cdot H_2O$, в котором атом ртути находится в октаэдрическом окружении из атома кислорода молекулы воды и пяти атомов кислорода мостиковых сульфатных групп. Дальнейшее разбавление раствора приводит к выпадению осадка осно́вной соли, которая при слабом нагревании превращается в оксосоль, а далее разлагается на оксид и металл. В безводной соли атом ртути находится в сильноискаженном тетраэдре из четырех атомов кислорода. Осно́вная соль $Hg_3(OH)_2(SO_4)_2(H_2O)$ содержит загзагообразные цепи $[O_3SO—Hg(\mu_2\text{-}OH)Hg(\mu_2\text{-}OH)Hg—OSO_3]$. Оксосульфат $Hg_3O_2(SO_4)$ содержит слои, в которых каждый атом кислорода связывает три атома ртути, занимающие вершины треугольника.

Средние соли слабых кислот: угольной, кремниевой и сернистой — мало устойчивы или вообще неизвестны. Так, действие карбонатов и гидрокарбонатов на растворы солей ртути приводит к образованию оксида HgO или осадка осно́вных солей переменного состава, которые со временем превращаются в оксид или оксокарбонат $Hg_3O_2(CO_3)$**. Сульфит $HgSO_3$, выделяющийся в виде белого осадка при действии сульфитов на соли ртути(II), также быстро разлагается. Более устойчива комплексная соль $Na_2[Hg(SO_3)_2]$, в которой сульфитные группы координируют ртуть атомами серы*** (рис. 8.14). Известно несколько фосфатов ртути(II): $Hg_3(PO_4)_2$, $HgHPO_4$, $Hg_2P_2O_7$.

---

* Недавно показано, что поступающий в продажу реактив «$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$» на самом деле содержит $Hg(OH)NO_3 \cdot H_2O$. Строение безводного нитрата и его гидратов неизвестно; см.: *Nolte M., Pantengurg I., Meyer G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2006. — Bd. 632. — S. 111.

** *Bilinski H.* // Inorg. Chem. — 1980. — V. 19. — P. 3440.

*** *Nyberg B., Cynkier I.* // Acta Chem. Scand. — 1972. — V. 26. — P. 4175.

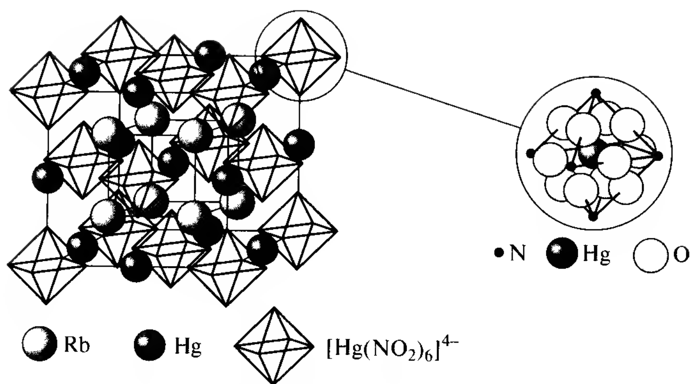


Рис. 8.13. Строение гексанитромеркурата ртути(II)-рубидия $Rb_2Hg[Hg(NO_2)_6]$

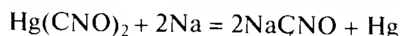
Оксалат HgC_2O_4 — белый порошок, мало растворимый в воде, но разлагающийся на свету на ртуть и углекислый газ. Безводный ацетат $Hg(CH_3COO)_2$ получают растворением оксида в горячей 50%-й уксусной кислоте. Это вещество растворимо в воде, но его растворы очень плохо проводят электрический ток, так как в них присутствуют не ионы, а молекулы. Слабо диссоциирует на ионы также цианид $Hg(CN)_2$ ($K_{дис} = 10^{-35}$), построенный из линейных молекул NC—Hg—CN (расстояние Hg—C 0,201 нм). Он взаимодействует с растворами цианидов щелочных металлов с образованием цианидных комплексов, например тетраэдрического $[Hg(CN)_4]^{2-}$. При растворении оксида ртути(II) в растворе цианида ртути образуется оксосоль $Hg_2O(CN)_2$, которая в твердом виде имеет молекулярное строение с мостиковым атомом кислорода, связывающим два атома ртути, а в растворе существует в форме гидроксосоли Hg(CN)OH.

Цианат ртути(II) $Hg(NCO)_2$ получают по реакции обмена между цианатом серебра и хлоридом ртути(II) в метаноле. Ему изомерен фульминат $Hg(CNO)_2$, кристаллизующийся в форме белых ромбических кристаллов из раствора, полученного взаимодействием ртути с азотной кислотой и этиловым спиртом. Это вещество, называемое «гремучей ртутью», применяют в качестве детонатора в капсюлях патронов. При нагревании или сотрясении оно разлагается:



$$Hg(CNO)_2 = Hg + 2CO + N_2$$

Фульминат ртути(II) используют в качестве исходного вещества для синтеза фульминатов других металлов, например цинка, кадмия, меди(I), натрия:



$$Hg(CNO)_2 + 2Na = 2NaCNO + Hg$$

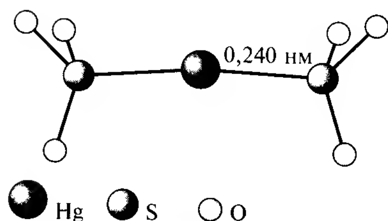


Рис. 8.14. Строение аниона в $Na_2[Hg(SO_3)_2]$

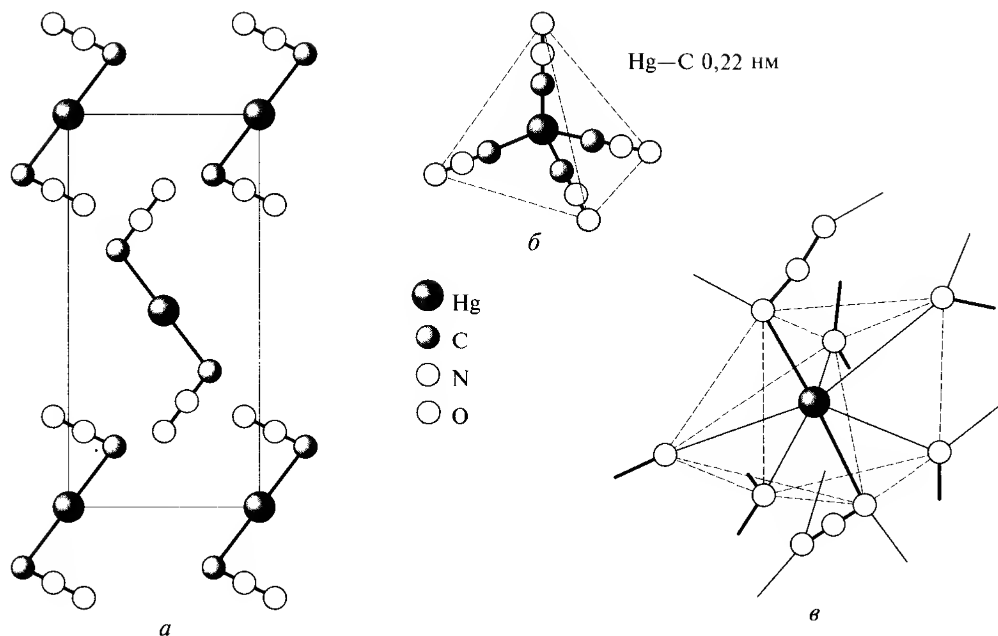


Рис. 8.15. Псевдогалогениды ртути(II):

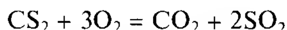
а — проекция кристаллической решетки фульмината $Hg(CNO)_2$; *б* — ион $[Hg(CNO)_4]^{2-}$ в структуре $[AsPh_4]_2[Hg(CNO)_4]$; *в* — азид α-$Hg(N_3)_2$

Вещество состоит из плоских молекул $Hg(CNO)_2$ со связью Hg—C, чем и объясняется его неустойчивость. В избытке фульминат-ионов могут быть получены комплексы $[Hg(CNO)_4]^{2-}$, имеющие тетраэдрическое строение* (рис. 8.15).

Роданид ртути(II) $Hg(SCN)_2$ выпадает в виде объемного белого осадка при действии роданида калия на нитрат ртути(II). Вещество состоит из октаэдров, соединенных общими вершинами в трехмерный каркас. Примечательно, что в состав координационной сферы каждого атома ртути входят две тиоцинатные группы, координированные атомами серы (Hg—S 0,232 нм), и четыре лиганда, координированные через атом азота (Hg—N 0,281 нм). При нагревании до 165 °С вещество разлагается, сильно увеличиваясь в размерах и принимая форму извивающейся змеи («фараоновы змеи»). Разложение сопровождается выделением сероуглерода, который при этом сгорает:



$$2Hg(SCN)_2 = 2HgS + C_3N_4 + CS_2\uparrow$$



$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

В качестве побочных продуктов реакции образуются дициан $(CN)_2$ и сера, они также воспламеняются. Пиролизом $Hg(SCN)_2$ получают рентгеноаморфный нитрид углерода состава $C_3N_{4,2}$, который переходит в кристаллическую форму при давлении 7 ГПа и температуре 550 °С**. Темная пористая масса, из которой состоит «тело змеи», представляет собой смесь нитрида углерода и сульфида ртути, снаружи покрытую желтым слоем оксида — продукта окисления сульфида ртути кислородом. Из 2 г соли «выползает змея» длиной 25—30 см.

При избытке тиоцианат-ионов роданид ртути переходит в раствор в виде комплексов $[Hg(SCN)_3]^-$ и $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, в которых лиганды S-координированы. Атомы азота

* *Ponikwar W., Schuierer E., Beck W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2000. — Bd. 626. — S. 1282.

** *Burdina K. P., Zorov N. V., Kravchenko O. V.* // Mendeleev Commun. — 2000. — N 6. — P. 207.

тиоцианатных групп не участвуют в координации, поэтому эти комплексы сами способны выступать в роли лигандов по отношению к катионам металлов. Например, в присутствии ионов кобальта образуется синий осадок тетрароданомеркурата кобальта(II): $Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = [Co(NCS)_4Hg]$. В этом соединении кобальт(II) находится в тетраэдрическом окружении из четырех атомов азота тиоцианатных групп. При кристаллизации из донорных растворителей (пиридина, диоксана) образуются октаэдрические комплексы $[L_2Co(NCS)_4Hg]$, где L — молекула растворителя.

Азид ртути $Hg(N_3)_2$ выделяется в виде белого осадка при взаимодействии азида натрия с сулемой в водном растворе или при действии азидоводородной кислоты на оксид ртути(II). Он существует в виде двух модификаций: взрывчатой α-формы и более устойчивой β-формы.

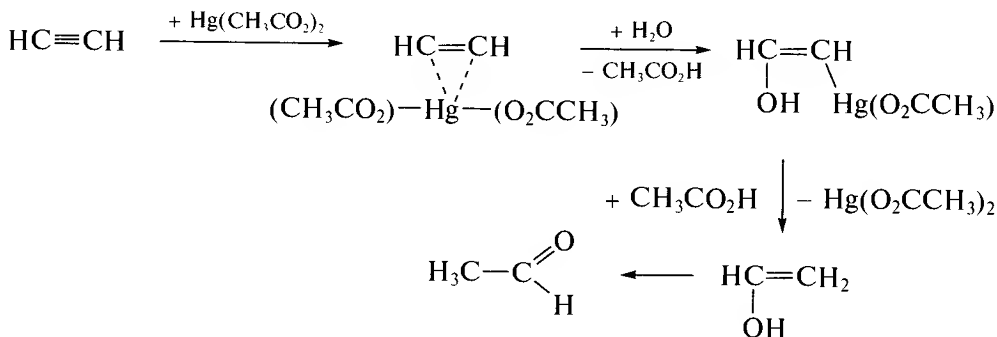
Катион ртути(II) является хорошим электрофилом и легко атакует кратные связи углерод—углерод. Так, при растворении ацетата ртути(II) в бензоле происходит образование π-комплекса:



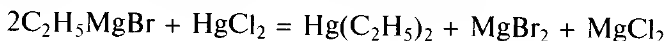
$$Hg^{2+} + C_6H_6 \rightleftarrows [Hg(C_6H_6)]^{2+};\ K = 0{,}5.$$

Соли ртути(II), главным образом карбоксилаты, хорошо растворимые не только в воде, но и в органических растворителях, широко используют в качестве катализаторов в реакциях гидратации и алкоксилирования. Процесс протекает через стадии меркурирования, т. е. образования ртутьорганического соединения, и последующего его гидролиза.

Так, в основе гидратации ацетилена по Кучерову лежит следующая схема превращений:



Известно большое число ртутьорганических соединений. В них атомы ртути образуют линейные фрагменты C—Hg—C или C—Hg—X, где X — атом галогена. Общий метод синтеза этих веществ заключается во взаимодействии алкилмагнийбромида с хлоридом ртути(II) в эфире:

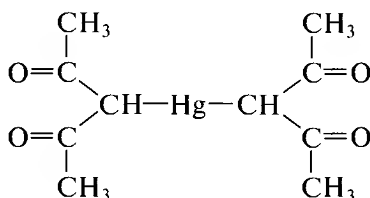


$$2C_2H_5MgBr + HgCl_2 = Hg(C_2H_5)_2 + MgBr_2 + MgCl_2$$

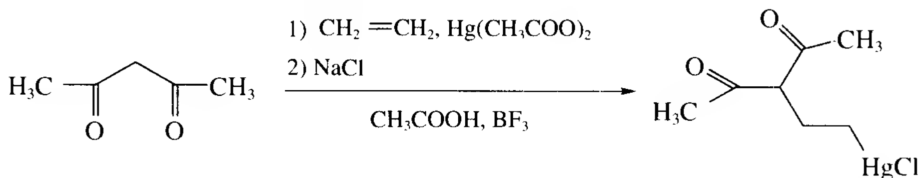
Диэтилртуть — тяжелая ядовитая жидкость, устойчивая на воздухе и в воде. При действии концентрированной соляной кислоты она превращается в C_2H_5HgCl. Катион метилртути CH_3Hg^+ представляет одну из важнейших форм пребывания ртути в живых организмах. В водных растворах он существует в виде $CH_3Hg(H_2O)^+$, CH_3HgOH, $(CH_3Hg)_2O$, $(CH_3Hg)_3O^+$. Доля метилртути по отношению к общему содержанию ртути в организме рыб достигает 78—93 %.

Известны и более сложные органические производные ртути, например тетрамеркурометаны $C(HgX)_4$ (X = CN, I, CO_2R)*.

В ацетилацетонате ртути(II), как и в аналогичном соединснии платины, лиганд находится в кетоформе и связан с металлом посредством σ-связи металл—углерод:



Аналогично построены и другие дикетонаты ртути(II): $[(RCO)_2CH]_2Hg$, $(RCO)_2CHHgX$, $(RCO)_2C(HgX)_2$**. Лишь в дикетонатных производных метилртути, наряду со связью Hg—C, присутствует связь Hg—O***. В присутствии алкенов возможно карбомеркурирование β-дикетонов ацетатом ртути:

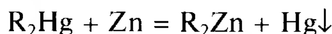


Цинкорганические соединения, открытые в 1849 г., вызвали дискуссию о природе химической связи. Их получают взаимодействием алкилгалогенидов с цинком:



$$2RI + 2Zn \xrightarrow{t} 2RZnI \longrightarrow R_2Zn + ZnI_2$$

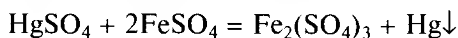
или замещением ртути на цинк:



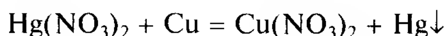
$$R_2Hg + Zn = R_2Zn + Hg\downarrow$$

В отличие от соединений ртути они разлагаются водой, а на воздухе воспламеняются, что свидетельствует о большей доли ионности связи Zn—C по сравнению со связью Hg—C.

Соединения ртути(II) проявляют окислительные свойства и под действием восстановителей превращаются в соли ртути(I) или металлическую ртуть:



$$HgSO_4 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Hg\downarrow$$



$$Hg(NO_3)_2 + Cu = Cu(NO_3)_2 + Hg\downarrow$$



$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$

---

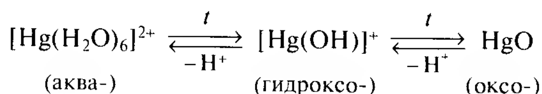
* *Grdenic O., Sikiritsa M.* // J. Organomet. Chem. — 1978. — V. 153. — P. 1.

** *Depmeier W., Dietrich K.* // J. Organomet. Chem. — 1986. — V. 314. — P. C1.

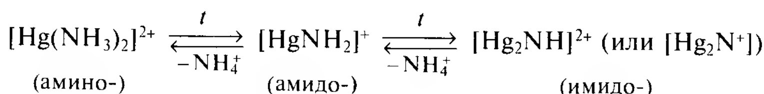
*** *Clare P., Glockling F.* // Inorg. Chim. Acta. — 1976. — V. 17. — P. 229.

Соединения со связью Hg—N

Высокое сродство иона Hg^{2+} к мягким донорным центрам приводит к тому, что реакции образования аммиакатов ртути (так же как и золота) часто сопровождаются депротонированием координированных молекул аммиака с образованием амидов. В некотором роде протекающие при этом процессы подобны ступенчатому гидролизу катиона гексааквартути(II), последовательно приводящему к гидроксо- и оксопроизводным:

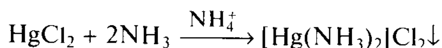


$$\underset{\text{(аква-)}}{[Hg(H_2O)_6]^{2+}} \underset{-H^+}{\overset{t}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(гидроксо-)}}{[Hg(OH)]^+} \underset{-H^+}{\overset{t}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(оксо-)}}{HgO}$$



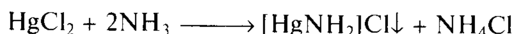
$$\underset{\text{(амино-)}}{[Hg(NH_3)_2]^{2+}} \underset{-NH_4^+}{\overset{t}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(амидо-)}}{[HgNH_2]^+} \underset{-NH_4^+}{\overset{t}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(имидо-)}}{[Hg_2NH]^{2+}} \text{ (или } [Hg_2N^+])$$

Так, при действии аммиака на раствор $HgCl_2$ в присутствии ионов аммония образуется белый осадок аммиачного комплекса $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ (рис. 8.16, *а*), который плавится без разложения, — «плавкий белый преципитат»:



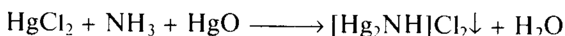
$$HgCl_2 + 2NH_3 \xrightarrow{NH_4^+} [Hg(NH_3)_2]Cl_2\downarrow$$

В отсутствие ионов аммония протекает сольволиз, усиливающийся при нагревании и добавлении основания. Он приводит к образованию амидного комплекса $[HgNH_2]Cl$ (рис. 8.16, *б*), по внешнему виду напоминающего аммиакат, но при нагревании возгоняющегося без плавления. Его назвали «неплавким белым преципитатом»:



$$HgCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow [HgNH_2]Cl\downarrow + NH_4Cl$$

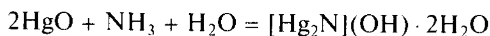
Неплавкий преципитат под действием солей аммония превращается в плавкий. При усилении сольволиза, например при добавлении оксида ртути(II), образуется имидный комплекс $[Hg_2NH]Cl_2$:



$$HgCl_2 + NH_3 + HgO \longrightarrow [Hg_2NH]Cl_2\downarrow + H_2O$$

Плавкий белый преципитат состоит из линейных катионов $[H_3N—Hg—NH_3]^{2+}$ и ионов Cl^-, в то время как амидный комплекс $[HgNH_2]Cl$ построен из анионов Cl^- и положительно заряженных зигзагообразных цепей $\cdots NH_2—Hg—NH_2—Hg\cdots$, параллельных друг другу. Строение имидного комплекса точно неизвестно, но аналогичный бромид $[Hg_2NH]Br_2$ состоит из слоев $[Hg_3(NH)_2]_n^{2n+}$, слоев $[HgBr_3]^-$ и анионов Br^- (рис. 8.16, *в*).

В 1845 г. французский химик Эжен Миллон обнаружил, что желтый оксид ртути растворяется в растворе аммиака с образованием соединения состава $[Hg_2N](OH)\cdot 2H_2O$:



$$2HgO + NH_3 + H_2O = [Hg_2N](OH)\cdot 2H_2O$$

Это вещество представляет собой желтый кристаллический осадок, при нагревании до 110 °С теряющий одну молекулу кристаллизационной воды и пре-

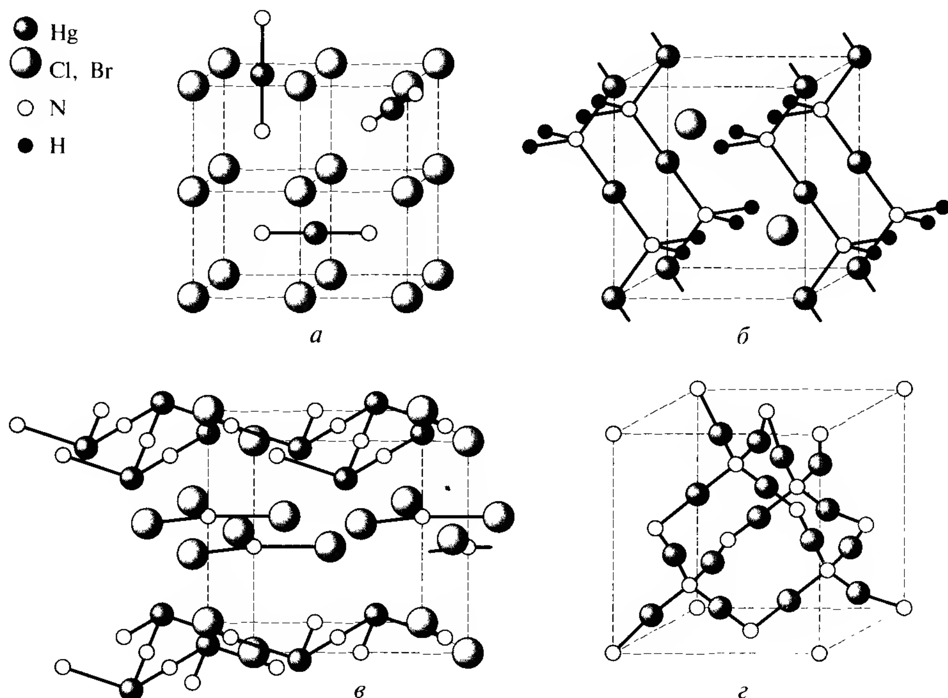


Рис. 8.16. Амино-, амидо- и имидокомплексы ртути(II):
а — $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$; *б* — $[HgNH_2]Cl$; *в* — $[Hg_2NH]Br_2$; *г* — катионная подрешетка в $[Hg_2N](NO_3)$ (атомы водорода на рис. 8.16, *а*, *в* не показаны)

вращающийся в моногидрат коричневого цвета. Впоследствии он был назван *основанием Миллона*, так как OH-группа, входящая в его состав, может быть замещена на различные анионы. Соли основания Миллона, как и само основание, имеют светло-желтый или бурый цвет и плохо растворимы в водс. Некоторые из них (хлорид, сульфат) встрсчаются в виде минералов.

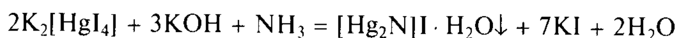
Основание Миллона и его соли построены из тетраэдров $[NHg_4]$, объединенных общими вершинами в единый трехмерный каркас, в пустотах которого расположены анионы. В случае анионов, являющихся слабыми лигандами (NO_3^-, SO_4^{2-}) (рис. 8.16, *г*), устойчива кубическая ячейка, а для самого основания Миллона и его галогенидов — гексагональная. Интересно, что амидный комплекс $HgNH_2F$ — формальный аналог неплавкого белого преципитата — построен аналогично основанию Миллона, т.е. содержит каркас Hg_2N^+, в пустотах которого размещены ионы NH_4^+ и F^-. Таким образом, формулу соединения правильнее записывать в виде $(Hg_2N)NH_4F_2$.

При наличии в растворе достаточно крупного аниона (Br^-, I^-), размер которого соответствует пустотам в катионной подрешетке основания Миллона, сго соли образуются на конечной стадии сольволиза амминокомплсксов:



$$2HgBr_2 + 4NH_3 + H_2O = [Hg_2N]Br \cdot H_2O\downarrow + 3NH_4Br$$

Чаще их получают, замещая OH-группу в основании Миллона на анион кислотного остатка. Образование бурого осадка иодида основания Миллона при взаимодействии раствора тетраиодомеркурата(II) калия (реактива Несслера) с аммиаком служит качественной реакцией на аммиак и ионы аммония:



$$2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 = [Hg_2N]I \cdot H_2O\downarrow + 7KI + 2H_2O$$

При использовании нитрата ртути(II) вместо хлорида протекают те же процессы сольволиза с той лишь разницей, что амминокомплекс $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$ хорошо растворим в воде. Амидосоединение $[HgNH_2]NO_3$ обнаружено в природе в виде минерала*.

Нагреванием стехиометрической смеси красного фосфора, бромида ртути(II) и ртути в течение 12 сут при температуре 300 °С был получен светло-желтый кристаллический порошок фосфорного аналога соли основания Миллона $(Hg_2P)_2HgBr_4$**. Благодаря большому размеру тетраэдров $[PHg_4]$ в пространстве между ними способны располагаться даже такие крупные анионы, как $[HgBr_4]^{2-}$, что невозможно в структуре имидокомплексов ртути. Это же вещество образуется при взаимодействии бромида ртути(II) с фосфином в бензоле.

Известно большое число комплексов ртути(II) с аминами. Примером служит октаэдрический *трис*-комплекс $[Hg(en)_3]SO_4$, который при разбавлении раствора отщепляет одну молекулу этилендиамина, образуя катион $[Hg(en)_2]^{2+}$.

---

* *Randall C.J., Peacor D.R., Rouse R.C., Dunn P.J.* // J. Solid State Chem. — 1982. — V. 42. — P. 221.

** *Shevelkov A.V., Mustyakimov M.Yu., Dikarev E.V., Popovkin B.A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1996. — P. 147.

8.7. ГАЛОГЕНИДЫ И ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ 12-Й ГРУППЫ

Для всех трех металлов известен полный набор дигалогенидов: от фторидов до иодидов (табл. 8.5). Низшие галогениды описаны лишь для ртути, они содержат биядерные кластеры Hg—Hg, рассмотренные на примере кислородных соединений ртути(I). При переходе от цинка к кадмию степень ионности связи металл—галоген возрастает, что приводит к росту температур плавления и кипения, увеличению устойчивости к гидролизу, растворимости в органических растворителях (этаноле, ацетоне), слоистым кристаллическим структурам. Галогениды ртути благодаря инертности $6s^2$-пары и эффективному перекрыванию заполненных $5d$-орбиталей атома металла с вакантными молекулярными орбиталями лигандов все, за исключением фторида, ковалентны.

Ковалентность связи металл—галоген возрастает также с ростом атомного номера галогена по мере уменьшения его электроотрицательности. В этом же ряду по мере понижения энергии вакантных молекулярных орбиталей лиганда наблюдается усиление π-взаимодействия металл—лиганд, приводящее к рез-

кому возрастанию устойчивости галогенидных комплексов при переходе от фторидов к иодидам:



Комплекс	$[ZnI_4]^{2-}$	$[CdI_4]^{2-}$	$[HgI_4]^{2-}$
$K_{уст}$	0,31	$2{,}2 \cdot 10^5$	$6{,}8 \cdot 10^{29}$

Таким образом, фториды цинка, кадмия и ртути характеризуются ионным типом связи. Остальные галогениды имеют слоистую либо молскулярную структуру, характерную для ковалентных соединений.

Для фторидов цинка и кадмия характерна высокая энергия кристалличсской решетки, в то время как фторид ртути(II) в горячей воде необратимо гидролизуется до оксида и плавиковой кислоты. Безводные фториды получают прямым синтезом, а гидраты — действием плавиковой кислоты на карбонаты:

$$ZnCO_3 + 2HF + 3H_2O = ZnF_2 \cdot 4H_2O + CO_2$$

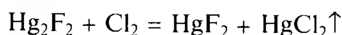
Таблица 8.5

Свойства дигалогенидов элементов 12-й группы

Соединение	Окраска	Температура плавления, °С	Растворимость в воде*, моль/л	Кристаллическая структура
ZnF_2	Бесцветная	872	1,57	Типа рутила
$ZnCl_2$	»	275	31,8	Кубическая плотнейшая упаковка анионов; катионы расположены в тетраэдрических пустотах (близка флюориту)
$ZnBr_2$	»	394	20,9	То же
ZnI_2	»	446	13,0	»
CdF_2	»	1 110	0,29	Типа флюорита
$CdCl_2$	»	868	7,70	Плотнейшая упаковка анионов; катионы расположены в октаэдрических пустотах
$CdBr_2$	»	568	4,20	То же
CdI_2	»	387	2,30	»
HgF_2	»	> 645**	Водой разлагается	Типа флюорита
$HgCl_2$	»	280	0,25	Молекулярная
$HgBr_2$	»	238	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	»
HgI_2	Красная (α-форма); желтая (β-форма)***	257	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	Слои тетраэдров $[HgI_4]$, связанные вершинами (тетрагональная α-форма); молекулярная (орторомбическая β-форма)

* При температуре 20 °С.
** Разлагается.
*** Температура перехода α-формы в β-форму 126 °С.

Фторид ртути(II) обычно получают диспропорционированием фторида ртути(I) при нагревании. Часто реакционную смесь хлорируют для ускорения реакции и удаления ртути в виде летучего хлорида:



$$Hg_2F_2 + Cl_2 = HgF_2 + HgCl_2\uparrow$$

Растворением оксида ртути в 40%-й плавиковой кислоте на холоду получают неустойчивый гидрат $HgF_2 \cdot 2H_2O$, который легко гидролизуется, превращаясь в осно́вную соль $Hg(OH)F$. Известен также фторид $Hg_3(OH)_2F_4 \cdot 3H_2O$, получаемый гидролизом фторосульфоната ртути(II).

Фторидные комплексы цинка, кадмия и ртути неустойчивы в водных растворах. Их получают лишь в неводных растворителях или твердофазно. Так, комплекс $K[HgF_3]$ синтезируют фторированием смеси $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ и KCl.

Галогениды цинка(II) и кадмия(II). Хлориды, бромиды и иодиды цинка и кадмия представляют собой бесцветные кристаллические вещества, очень хорошо растворимые в воде, отчасти благодаря образованию анионных комплексов. Безводные хлориды и бромиды сильно гигроскопичны. Их получают хлорированием металлов при температуре 500 °С или термическим разложением аммонийных солей хлоридных комплексов, например $(NH_4)_2[ZnCl_4]$, $(NH_4)[CdCl_3]$. Безводный хлорид цинка удобно получать прокаливанием смеси безводного сульфата и хлорида. Равновесие смещается вправо, так как хлорид цинка возгоняется и уходит из сферы реакции.

Концентрированный раствор хлорида цинка (растворимость при температуре 20 °С составляет 367 г в 100 г воды) соответствует мольному соотношению $[ZnCl_2] : [H_2O] = 1 : 2$, т.е. фактически представляет собой вязкий незакристаллизованный дигидрат $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$, и состоит из октаэдров $[Zn(H_2O)_2(\mu_2\text{-}Cl_4)]$, связанных мостиковыми атомами хлора в трехмерный каркас. Такой раствор способен растворять целлюлозу благодаря образованию комплексов с гидроксогруппами, поэтому его нельзя фильтровать через бумажный фильтр. На этом свойстве основано производство пергаментной бумаги. Бумага, обработанная раствором хлорида цинка, расщепляющим целлюлозу на отдельные волокна и заклеивающим поры, становится влагонепроницаемой (процесс Швейцера). В разбавленных растворах наряду с акваионами $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ присутствуют $[ZnCl_4]^{2-}$, $[ZnCl_3(H_2O)]^-$, $[ZnCl_2(H_2O)_4]$. Галогениды цинка и кадмия кристаллизуются из водных растворов в виде гидратов. Из раствора хлорида цинка, насыщенного при температуре 0 °С хлороводородом, получены ромбические кристаллы $[H_5O_2][Zn_2Cl_5]$*, состоящие из тетраэдров $[ZnCl_4]$, связанных вершинами в бесконечный полианион в форме разветвленной цепи, и ионов $H_5O_2^+$. Описаны два осно́вных хлорида: $Zn(OH)Cl$ (призматические кристаллы), имеющий простую слоистую решетку, и $Zn_5(OH)_8Cl_2$ со структурой из чередующихся слоев хлорида и гидроксида цинка (гексагональные кристаллы). Они образуются при добавлении щелочи к раствору хлорида цинка или при смешивании оксида цинка с концентрированным раствором хлорида цинка. Образующаяся в последнем случае масса твердеет, не изменяя своего объема, что ранее использовалось для приготовления зубных цементов. Раствор хлорида цинка («травленая кислота», т.е. соляная кислота, прореагировавшая с цинком) используют для очистки контактов при пайке.

Хлорид кадмия менее подвержен гидролизу, чем хлорид цинка, и при нагревании до 170 °С полностью обезвоживается, лишь в незначительной степени превращаясь в оксохлорид Cd_2OCl_2. Количественно оксохлорид может быть получен при нагревании хлорида на воздухе до 700 °С или при сплавлении

---

* *Selenius C. O., Dlaplane R. G.* // Acta Cryst. B. — 1978. — V. 34. — P. 1330.

хлорида с оксидом. Известно несколько осно́вных хлоридов, например состава $Cd(OH)Cl$ и $Cd_2(OH)_3Cl$. Структура безводного хлорида кадмия построена из октаэдров $[CdCl_6]$, объединенных общими ребрами в слои, из которых каждый четвертый слой повторяет первый. Такая последовательность характерна для кубической (трехслойной) плотнейшей шаровой упаковки: ABCABC··· (рис. 8.17). В структурном типе $CdCl_2$ кристаллизуются безводные дихлориды магния, марганца, железа, кобальта, никеля, описанные в предыдущих главах книги.

Иодид кадмия не гигроскопичен, так как не образует гидратов, устойчивых при комнатной температуре. Он растворим не только в воде, но и в этаноле, ацетоне. Соединение имеет слоистую структуру, образованную октаэдрами $[CdI_6]$, объединенными общими ребрами в слои, аналогичные слоям в структуре хлорида. Однако последовательность чередования слоев иная: она соответствует гексагональной (двухслойной) плотнейшей шаровой упаковке, т. е. каждый третий слой повторяет первый: ABAB··· (см. рис. 6.20). Может быть

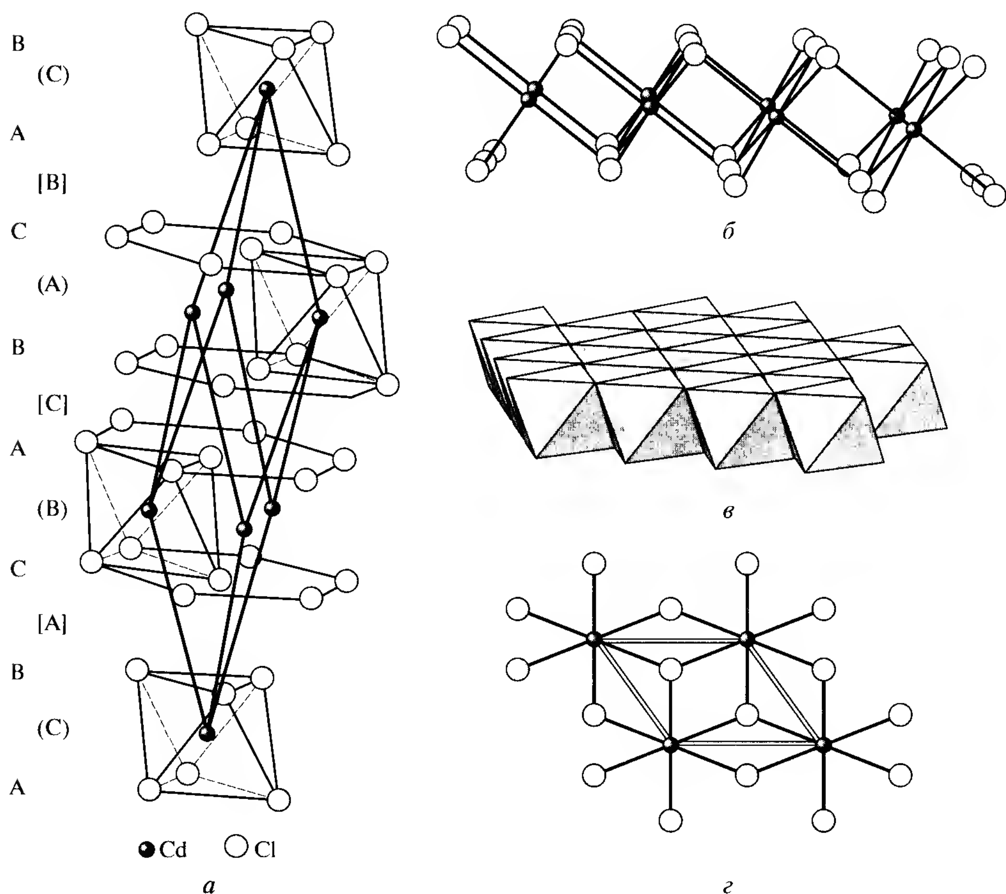


Рис. 8.17. Кристаллическая структура хлорида кадмия:

а — чередование слоев; *б* — строение одного слоя (вид сбоку); *в* — представление слоя в виде полиэдров; *г* — вид на слой сверху

получена также модификация со структурой типа $CdCl_2$. Для этого вещества характерно образование множества политипов, отличающихся последовательностью расположения слоев с чередующимися гексагональной и кубической плотнейшей упаковками, например ABABABCABCABAB···

Изучение электропроводности водных растворов иодида кадмия позволяет предположить, что он находится в форме аутокомплексов $Cd[CdI_4]$:



$$2CdI_2 + 6H_2O \rightleftarrows [Cd(H_2O)_6]^{2+} + [CdI_4]^{2-}$$

Однако выделить аутокомплекс $Cd[CdI_4]$ в твердом виде не удается.

Хлориды, бромиды и иодиды цинка и кадмия легко образуют галогенидные комплексы. В них атом цинка всегда имеет координационное число четыре и тетраэдрическое окружение: $K[ZnCl_3(H_2O)]$, $K_2[ZnCl_4]$. Даже в соединении $(NH_4)_3ZnCl_5$ пятый атом хлора не связан с металлом, а представляет собой внешнесферный анион: $(NH_4)_3[ZnCl_4]Cl$. Для кадмия также характерно координационное число четыре, хотя крупные катионы, например $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, способны стабилизировать ионы $[CdCl_5]^{3-}$ с тригонально-бипирамидальной геометрией (см. табл. 8.2), а в безводной среде получены и октаэдрические гексахлорокадматы, например $K_4[CdCl_6]$.

Галогениды ртути(II). Для хлорида и бромида ртути(II) наиболее устойчивы модификации, состоящие из линейных молекул, которые слабо взаимодействуют между собой таким образом, что атомы хлора соседних молекул дополняют координационное число каждого атома ртути до шести (рис. 8.18, *а*). Устойчивая при комнатной температуре красная модификация HgI_2 состоит из тетраэдров $[HgI_4]$, соединенных общими вершинами в трехмерный каркас (рис. 8.18, *б*).

Метастабильная желтая модификация иодида ртути, образующаяся при возгонке красной α-формы при температуре выше 126 °C, имеет молекулярное строение, ана-

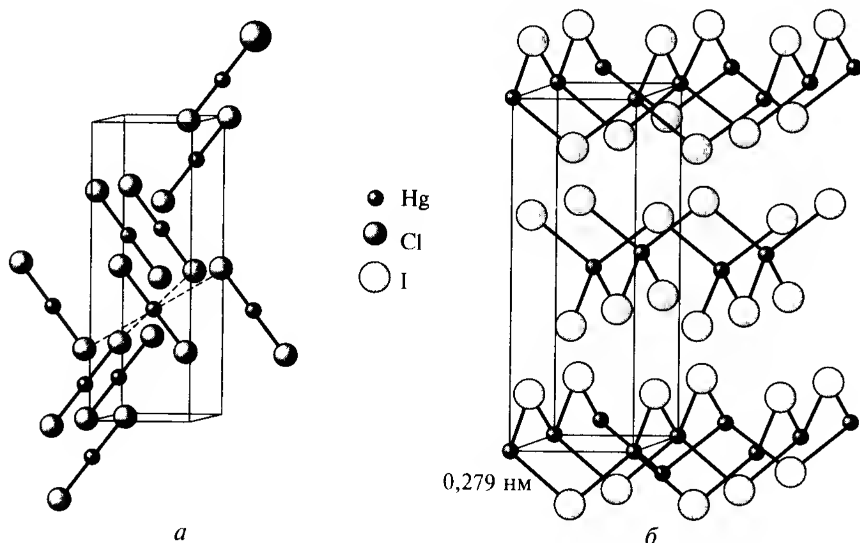


Рис. 8.18. Строение галогенидов ртути(II): $HgCl_2$ (*а*); α-HgI_2 (*б*)

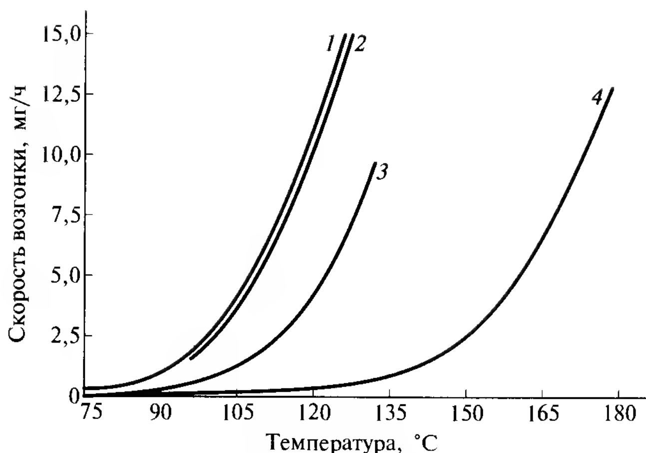
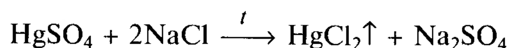


Рис. 8.19. Скорость возгонки галогенидов ртути в зависимости от температуры: 1 — $HgCl_2$; 2 — $HgBr_2$; 3 — HgI_2; 4 — Hg_2Cl_2

логичное хлориду ртути(II). Известна также оранжевая модификация γ-HgI_2, построенная из молекул Hg_4I_{10} в форме четверки тетраэдров, соединенных общими вершинами*. При высоком давлении бромид ртути(II) также теряет молекулярную структуру, последовательно превращаясь в несколько модификаций, одна из которых имеет структуру иодида кадмия**. В газовой фазе молекулы $HgCl_2$, $HgBr_2$ и HgI_2 имеют линейное строение.

Хлорид ртути(II) называют сулемой (лат. *sublumatum* — сублимат, возгон) из-за способности возгоняться при нагревании (рис. 8.19). Сулема была известна еще арабским алхимикам. Долгое время сулему синтезировали нагреванием в глиняных ретортах сульфата ртути(II), полученного растворением ртути в концентрированной серной кислоте, с хлоридом натрия и небольшим количеством диоксида марганца, препятствующим восстановлению ртути:



$$HgSO_4 + 2NaCl \xrightarrow{t} HgCl_2\uparrow + Na_2SO_4$$

Сулема возгонялась и оседала на холодных стенках реторты в виде бесцветных игольчатых кристаллов. Другими методами синтеза сулемы служат хлорирование ртути, растворение ртути в царской водке или оксида ртути(II) в соляной кислоте. Сулема хорошо растворима в этиловом спирте, этилацетате, диэтиловом эфире, горячей воде и гораздо хуже — в холодной (6,60 г в 100 г H_2O при температуре 20 °C). В водных растворах она лишь в незначительной степени диссоциирована и присутствует преимущественно в виде молекул (рис. 8.20). Степень диссоциации сулемы в 0,5 М растворе составляет около 1 %. При концентрации хлорид-ионов 0,1 моль/л ($-\lg[Cl^-] = 1$) в растворе содержатся $[HgCl_4]^{2-}$, $[HgCl_3(H_2O)]^-$ и молекулы $HgCl_2$, а при концентрации 1 моль/л ($-\lg[Cl^-] = 0$) в растворе преобладают ионы $[HgCl_4]^{2-}$.

---

* *Hostettler M., Birkedal H., Schwarzenbach D.* // Acta Cryst. B. — 2002. — V. 58. — P. 903, 914.

** *Hostettler M., Schwarzenbach D., Helbing J.* // Solid State Commun. — 2004. — V. 129. — P. 359.

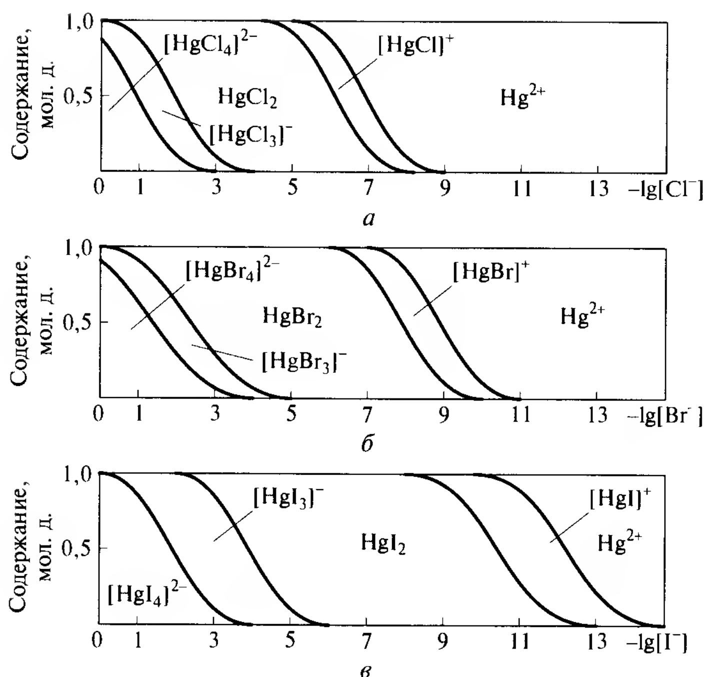


Рис. 8.20. Содержание различных форм в насыщенных растворах хлорида (*а*), бромида (*б*) и иодида (*в*) ртути(II) при температуре 25 °С в зависимости от концентрации галогенид-ионов

Бромид и иодид ртути(II) подобно хлориду имеют низкие температуры плавления, растворяются в органических растворителях и лишь слабо диссоциируют в водных растворах. Их растворимость в воде понижается с ростом молекулярной массы. Бромид ртути получают аналогично сулеме, а малорастворимый иодид легко получить растиранием ртути с порошком иода или осаждением из соли ртути(II) иодидом щелочного металла*. В избытке реагента выделившийся ярко-красный осадок соли растворяется, превращаясь в бесцветный тетраиодомеркурат: $HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{2-}$. Образующийся при этом бесцветный комплекс настолько устойчив, что не разрушается даже при добавлении раствора щелочи. Раствор, содержащий тетраиодомеркурат-ионы, называют реактивом Несслера и используют в аналитической практике для обнаружения аммиака или иона аммония.

Тетраиодомеркураты(II) щелочных металлов кристаллизуются из растворов в виде светло-желтых кристаллов. В этих соединениях атомы ртути находятся в тетраэдрах из атомов иода, либо изолированных ($K_2[HgI_4] \cdot 3H_2O$), либо связанных общими вершинами в цепи ($K[HgI_3] \cdot H_2O$). Соли переходных металлов мало растворимы в воде и легко выделяются из водных растворов. Для некоторых из них характерен полиморфизм, сопровождающийся изменением окраски. Так, красный тетраиодомеркурат меди(I) $Cu_2[HgI_4]$ при температуре выше 70 °С становится шоколадно-коричневым, а при охлаждении вновь при-

* Сначала выпадает желтый β-HgI_2, который быстро превращается в красную α-форму.

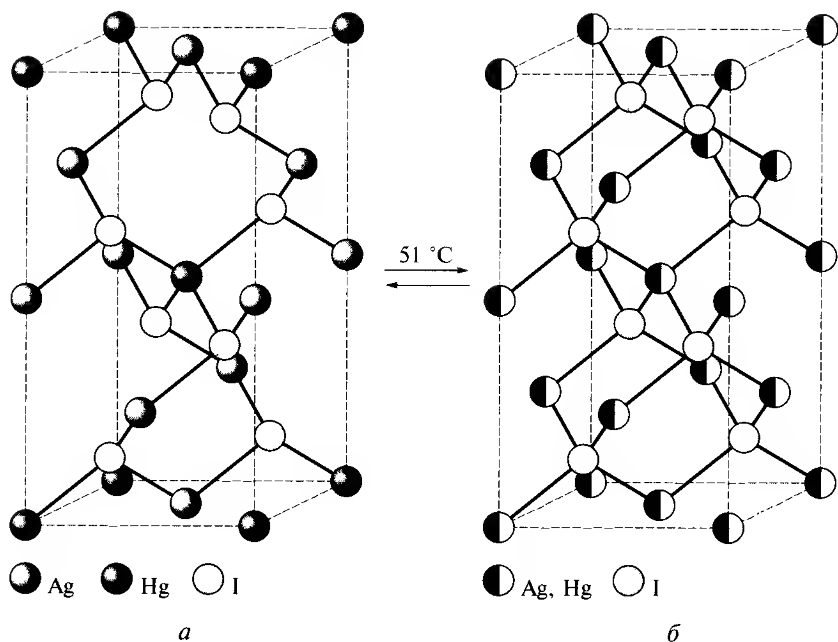


Рис. 8.21. Взаимные превращения желтой β (*а*) и красной α (*б*) модификаций $Ag_2[HgI_4]$

обретает первоначальный цвет*. Низкотемпературная β-модификация тетраиодомеркурата серебра $Ag_2[HgI_4]$ имеет желтую окраску. В ней атомы ртути занимают часть тетраэдрических пустот в анионной подрешетке, а атомы серебра находятся в центре квадратов (рис. 8.21). При нагревании до 51 °C атомы серебра также перемещаются в тетраэдрические пустоты, которые оказываются заполненными на три четверти, т.е. каждая четвертая пустота остается свободной. Точное положение этих пустот неизвестно, так как катионы постоянно мигрируют из одной позиции в другую. Именно поэтому образующаяся оранжево-красная α-модификация представляет собой твердый электролит, т.е. твердое вещество, электропроводность которого сравнима с электропроводностью водных растворов электролитов. Носителями зарядов в нем являются катионы металлов, которые под действием разности потенциалов легко перемещаются по кристаллу по вакантным позициям в катионной подрешетке.

В твердых хлоро-, бромо- и иодомеркуратах содержатся изолированные (например, $K[HgBr_3(H_2O)]$, $Na[HgCl_3(H_2O)] \cdot H_2O$, $Cs_2[HgCl_4]$, $K_2[HgCl_4]$, $Cs_3[HgX_4]X$, где X = Br, I) либо связанные в цепи ($Cs_2[Hg_3I_8]$) тетраэдры $[HgX_4]$. В некоторых солях ($Cs[Hg_2Cl_5]$, $Cs[Hg_5Cl_{11}]$, $Tl_2[HgX_6]$, где X = Br, I) присутствуют атомы ртути с более высокими координационными числами (5, 6). В отличие от них твердые фторомеркураты ($Cs[HgF_3]$, $Cs_2[HgF_4]$) состоят из октаэдров $[HgF_6]$, соединенных общими вершинами. Причиной этого является меньший радиус иона F^- (рис. 8.22).

* Такие вещества используют в качестве термокрасок, обратимо меняющих цвет выше определенной температуры. Известны также комплексы других металлов, обладающих этим свойством. Например, комплекс $[CoCl_2(C_6H_{12}N_4)_2] \cdot 10H_2O$ при температуре ниже 35 °C — розовый, выше — голубой; аналогичный иодидный комплекс ниже 50 °C — розовый, выше — зеленый; бромидный комплекс никеля ниже 60 °C — светло-зеленый, выше — голубой ($C_6H_{12}N_4$ — уротропин).

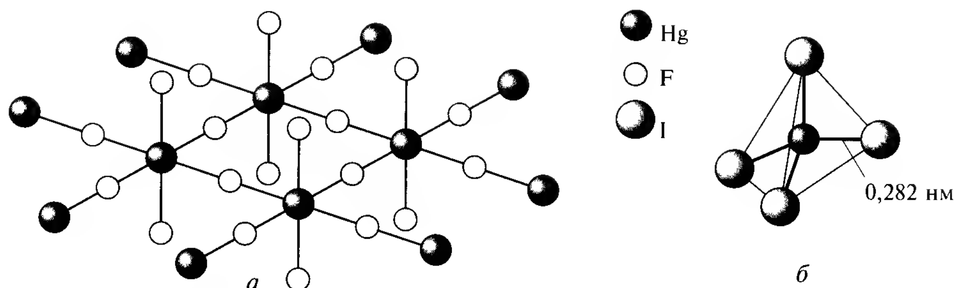


Рис. 8.22. Строение анионов в твердых тетрагалогеномеркуратах:
а — $Cs_2[HgF_4]$; *б* — $Cs_2[HgI_4]$

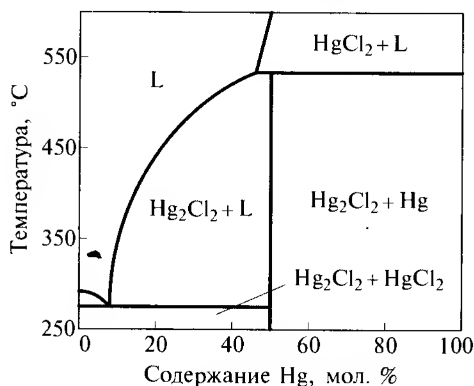


Рис. 8.23. Фазовая диаграмма состояния системы $HgCl_2$—Hg (с упрощениями)

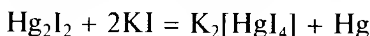
Оксогалогениды ртути образуются при нагревании смеси оксида ртути с галогенидом или при кипячении их в водном растворе. Оксохлорид $Hg_3O_2Cl_2$ выделен в виде двух кристаллических модификаций: черной и светло-желтой. Оксохлорид Hg_3OCl_4 состоит из катионов $O(HgCl)_3^+$ и анионов Cl^-. Известны также $Hg_5O_4Cl_2$, $Hg_4O_3Cl_2$, смешанные оксохлориды ртути(I),(II) $(Hg_3)HgO_2Cl_2$, $(Hg_2)_3HgO_3Cl_2$ и оксохлорид ртути(I) $(Hg_2)_3O_2Cl_2$, встречающиеся в природе в виде минералов*.

Галогениды ртути(I). За исключением неустойчивого фторида, галогениды ртути(I) получают по реакциям обмена. Они представляют собой белые кристаллические вещества, не растворимые в воде, при сильном нагревании диспропорционирующие:



$$Hg_2X_2 \rightleftarrows HgX_2 + Hg$$

Склонность к диспропорционированию возрастает при движении вниз по группе. Так, если фторид ртути(I) разлагается при температуре 570 °С, хлорид — при 530 °С (рис. 8.23), то иодид легко диспропорционирует даже при комнатной температуре в присутствии избытка иодид-ионов:



$$Hg_2I_2 + 2KI = K_2[HgI_4] + Hg$$

* *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* // Журн. структ. химии. — 2003. — Т. 44. — С. 1102.

Таблица 8.6

Свойства галогенидов ртути(I)

Соединение	Окраска	Длина связи Hg—Hg, нм	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Температура плавления, °С	Произведение растворимости*
Hg_2F_2	Бесцветная	0,251	–489,5	> 570**	Растворим
Hg_2Cl_2	»	0,253	–265,1	383***	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$
Hg_2Br_2	»	0,249	–207,1	345***	$1{,}3 \cdot 10^{-22}$
Hg_2I_2	Желтая	0,269	–120,9	140***	$4{,}5 \cdot 10^{-29}$

* При температуре 25 °С.
** Разлагается.
***Возгоняется.

Все галогениды имеют молекулярное строение и состоят из линейных молекул Hg_2X_2 со связью Hg—Hg (табл. 8.6). Атомы галогена соседних молекул дополняют координационную сферу ртути до сильноискаженного октаэдра (рис. 8.24, *а*). Фторид Hg_2F_2 в воде подвергается гидролизу с образованием серого осадка, состоящего из смеси ртути и оксида ртути(II). Его получают взаимодействием карбоната Hg_2CO_3 с 40%-й плавиковой кислотой.

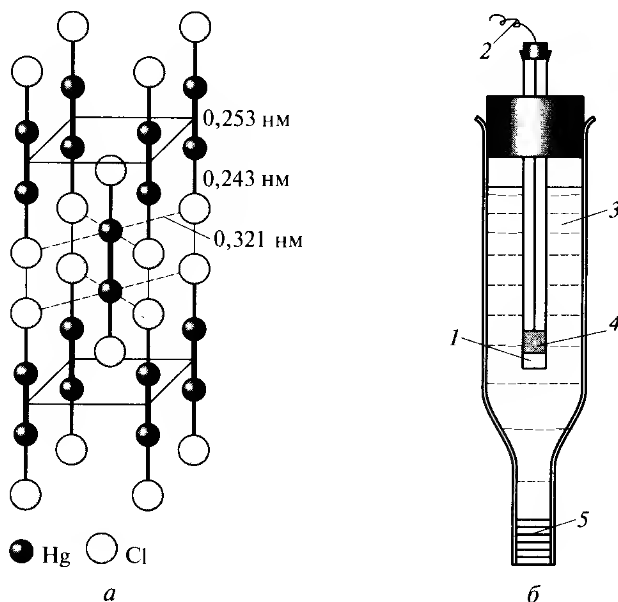


Рис. 8.24. Каломель Hg_2Cl_2:

а — кристаллическая структура; *б* — каломельный электрод (*1* — внутренняя пористая перегородка; *2* — проволочный контакт; *3* — насыщенный раствор KCl; *4* — Hg + Hg_2Cl_2; *5* — наружная пористая перегородка)

Хлорид и бромид ртути(I) можно также получить восстановлением дигалогенидов ртутью:



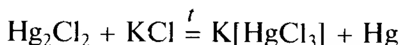
$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2\downarrow$$

или сернистым газом:



$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2\downarrow + H_2SO_4 + 2HCl$$

Наибольшее значение имеет каломель Hg_2Cl_2 — белый кристаллический порошок без вкуса и запаха, разлагающийся при долгом кипячении с водой вследствие диспропорционирования. Диспропорционирование усиливается при добавлении соляной кислоты или хлоридов за счет связывания образующейся ртути(II) в комплексы:



$$Hg_2Cl_2 + KCl \overset{t}{=} K[HgCl_3] + Hg$$

Ранее каломель применяли в медицине в качестве антисептического средства и для лечения некоторых инфекционных заболеваний. Для этих целей ее тщательно очищали от сильно ядовитой сулемы, промывая порошок большим количеством воды. При действии аммиака каломель чернеет вследствие образования ртути и амидного комплекса ртути(II):



$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = [HgNH_2]Cl\downarrow + Hg\downarrow + NH_4Cl$$

Серо-черный цвет выделяющегося осадка объясняет название этого вещества, происходящее от греческого словосочетания καλός μέλᾱς — красивый черный.

Каломель подобно другим соединениям ртути(I) легко окисляется до солей ртути(II):



$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$$

и восстанавливается до металла:



$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 + 2HCl = 2Hg\downarrow + H_2[SnCl_6]$$

Стандартный электродный потенциал восстановления каломели в насыщенном растворе хлорида калия:



$$Hg_2Cl_2(\text{тв.}) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg\downarrow + 2Cl^-;\ E^\circ = 0{,}242\ \text{В}$$

практически не изменяется со временем, слабо зависит от температуры и воспроизводится при прохождении небольших токов. На этом основано использование данной полуреакции в электроде сравнения. Каломельный электрод (рис. 8.24, *б*) состоит из наружной стеклянной трубки диаметром 0,5—1,0 см и внутренней трубки, наполненной пастой из ртути и каломели. Эта трубка при помощи пористой перегородки, проницаемой для ионов и небольших молекул, контактирует с наружной трубкой, наполненной насыщенным раствором хлорида калия. Контакт с индикаторным электродом осуществляется посредством отверстия на нижнем конце наружней трубки, закрытого пористой перегородкой.

Низшие галогениды цинка и кадмия известны лишь в расплавах, полученных растворением металла в расплавленном дигалогениде. В расплавах они присутствуют в форме аутокомплексов $[M_2]^{2+}[MX_4]^{2-}$ (M = Zn, Cd; X = Cl, Br). При попадании в воду низшие галогениды окисляются до степени окисления +2.

8.8. СУЛЬФИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 12-Й ГРУППЫ

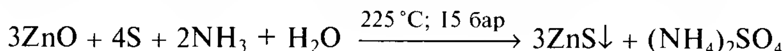
Для металлов 12-й группы известны лишь моносульфиды MS, встречающиеся в природе в виде минералов. Все они не растворимы в воде, поэтому осаждаются из водных растворов сероводородом или сульфидами, могут быть получены прямым синтезом из простых веществ. Устойчивость к действию кислот возрастает вниз по группе по мере понижения значений произведений растворимости (табл. 8.7): сульфид цинка легко реагирует с разбавленными кислотами, сульфид кадмия полностью растворяется лишь в концентрированной соляной кислоте, а для перевода в раствор сульфида ртути(II) требуется царская водка:



$$3HgS + 8HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 3H_2SO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O$$

Сульфиды цинка и кадмия не растворимы в щелочах и полисульфидах, но переходят в раствор под действием иодидов щелочных металлов благодаря образованию иодидных комплексов.

Сульфид цинка(II). При осаждении из водного раствора соли цинка сероводородом сульфид ZnS выделяется в виде белого аморфного порошка, при избытке сероводорода образующего устойчивый коллоидный раствор. Выдерживанием его в азоте при температуре 650 °С получают кристаллический порошок, идентичный природному минералу сфалериту. Для осаждения кристаллического сульфида можно использовать тиомочевину при pH > 7 или проводить реакцию оксида цинка с серой в аммиачной среде в автоклаве:



$$3ZnO + 4S + 2NH_3 + H_2O \xrightarrow{225\,°C;\ 15\ бар} 3ZnS\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

Таблица 8.7

Свойства сульфидов металлов 12-й группы

Соединение	Окраска	Кристаллическая структура		Температура плавления, °С	Произведение растворимости*[1]
		низкотемпературной модификации	высокотемпературной модификации		
ZnS	Белая	Сфалерит	Вюрцит	1 780*[2]	$1{,}6 \cdot 10^{-24}$
CdS	Желтая	Типа вюрцита	Типа сфалерита	1 380*[2]	$1{,}6 \cdot 10^{-28}$
HgS	Черная*[3] Красная*[4]	—	—	825	$1{,}6 \cdot 10^{-52}$ $4{,}0 \cdot 10^{-53}$

*[1] При температуре 25 °С.

*[2] Возгоняется.

*[3] Типа сфалерита.

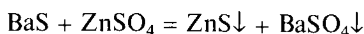
*[4] Цепочечная (см. рис. 8.26, *а*).

Сульфид цинка существует в виде двух полиморфных модификаций: кубической, называемой *сфалеритом* (цинковая обманка), и гексагональной, называемой *вюрцитом.* В обеих модификациях атомы цинка занимают тетраэдрические пустоты, находясь в центре тетраэдров $[ZnS_4]$, соединенных общими вершинами в каркас. Однако мотив расположения тетраэдров разный: в структуре сфалерита он соответствует кубической (трехслойной) плотнейшей упаковке, в структуре вюрцита — гексагональной (двухслойной) (рис. 8.25). При низких температурах и атмосферном давлении устойчив сфалерит, именно он чаще всего встречается в природе, выделяясь из глубинных водных растворов, наряду с другими сульфидами. Вблизи температуры плавления сфалерит интенсивно испаряется и может быть возогнан при пониженном давлении. Длительное выдерживание сфалерита при температуре выше 1 175 °С приводит к его превращению в вюрцит, который также встречается в природе, но значительно реже сфалерита. При комнатной температуре вюрцит метастабилен и при длительном растирании превращается в кубическую модификацию.

Кристаллический сульфид цинка, допированный ионами марганца и меди, обладает яркой *фосфоресценцией*, т.е. будучи облученным ярким светом продолжает светиться в темноте. Для получения светосостава к осажденному сульфиду цинка добавляют активатор (медь в количестве менее 0,0001 г на 1 г ZnS в виде спиртового раствора соли меди) и плавень, например хлорид натрия или хлорид кальция. Полученную смесь прокаливают при 900—1 200 °С. Чем выше температура и длительнее термообработка, тем бо́льшая доля сульфида переходит в форму вюрцита, обладающую лучшей фосфоресценцией. Такой светосостав используют, например, для елочных украшений, светящихся в темноте.

В некоторых случаях требуется создать составы постоянного действия, для возбуждения свечения которых не требуется облучения светом. Тогда используют соли радиоактивных элементов, излучающие α-частицы, например радий. Его добавляют в сульфид цинка в количестве от 5 до 200 мг на 1 кг ZnS в зависимости от требуемой яркости. Такими составами раньше обрабатывали стрелки и циферблаты часов, но сейчас от этого отказались из-за высокой радиоактивности.

Сульфид цинка наряду с диоксидом титана применяют в производстве белых красок. Часто его используют в виде липотона, получаемого взаимодействием сульфида бария с сульфатом цинка:



$$BaS + ZnSO_4 = ZnS\downarrow + BaSO_4\downarrow$$

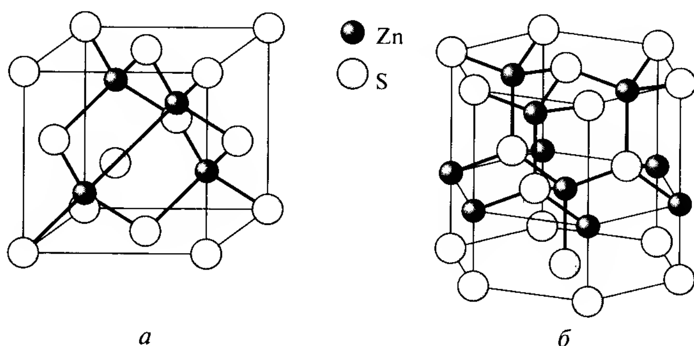
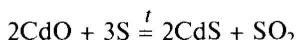


Рис. 8.25. Полиморфные модификации сульфида цинка ZnS:
а — сфалерит; *б* — вюрцит

Сульфид кадмия(II). Сульфид CdS легко осаждается из водных растворов солей кадмия сероводородом или сульфидами щелочных металлов. Цвет образующегося осадка меняется от желтого до оранжевого в зависимости от условий осаждения и определяется дисперсностью осадка.

При осаждении сероводородом лимонно-желтый осадок сульфида кадмия удается получить при быстром пропускании H_2S через свежеприготовленный раствор соли кадмия, а оранжевый осадок сульфида кадмия образуется при подкислении раствора и повышении температуры. Использование в качестве осадителя сульфида натрия приводит к загрязнению сульфида гидроксосолью. Крупнокристаллический продукт оранжевого цвета образуется при прокаливании оксида, карбоната или оксалата кадмия с серой в отсутствие воздуха:



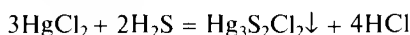
$$2CdO + 3S \overset{t}{=} 2CdS + SO_2$$

Сульфид кадмия существует в виде двух полиморфных модификаций, аналогичных сульфиду цинка. При низких температурах гексагональный CdS со структурой вюрцита более устойчив, чем кубический, подобный сфалериту. Однако скорость превращения одной модификации в другую низкая, поэтому они часто сосуществуют. Продукт, осаждаемый из растворов, часто представляет собой смесь обеих модификаций, а при прокаливании кубическая модификация постепенно переходит в гексагональную.

При прокаливании на воздухе сульфид цинка воспламеняется, сгорая до оксида. Сульфид кадмия при нагревании до 400 °C окисляется до сульфата $CdSO_4$, а выше 700 °C — до оксида CdO.

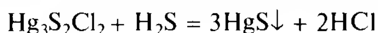
Сульфид ртути(II). Сульфид HgS также имеет две полиморфные модификации разной окраски. При осаждении сероводородом из растворов солей ртути осаждается черная форма HgS, встречающаяся в природе в виде минерала ртутная чернь, или метакиноварь.

При постепенном пропускании сероводорода через раствор хлорида ртути вначале образуется белый осадок сульфохлорида:



$$3HgCl_2 + 2H_2S = Hg_3S_2Cl_2\downarrow + 4HCl$$

который постепенно переходит в желтый, бурый и, наконец, в черный сульфид HgS:



$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S = 3HgS\downarrow + 2HCl$$

Возгонкой или обработкой растворами полисульфидов щелочных металлов черный сульфид переводят в красную модификацию, известную под названием киноварь. Это важнейший минерал ртути. Киноварь представляет собой порошок ярко-красного цвета с оттенком от желтоватого до синевато-красного. Различие оттенков обусловлено дисперсностью вещества: светлые порошки киновари состоят из частиц размером 2—5 мкм, темные — 5—20 мкм. Киноварь необычайно инертна к кислотам и щелочам; растворяется лишь в царской водке. При длительном хранении на свету порошок киновари темнеет, постепенно превращаясь в черную модификацию. При нагревании в инертной атмосфере киноварь возгоняется, на воздухе чернеет и загорается, превращаясь в ртуть и сернистый газ.

Черная модификация сульфида ртути кристаллизуется в структурном типе сфалерита, т.е. представляет собой каркас из тетраэдров $[HgS_4]$, соединенных вершинами. Киноварь построена из спиралевидных зигзагообразных це-

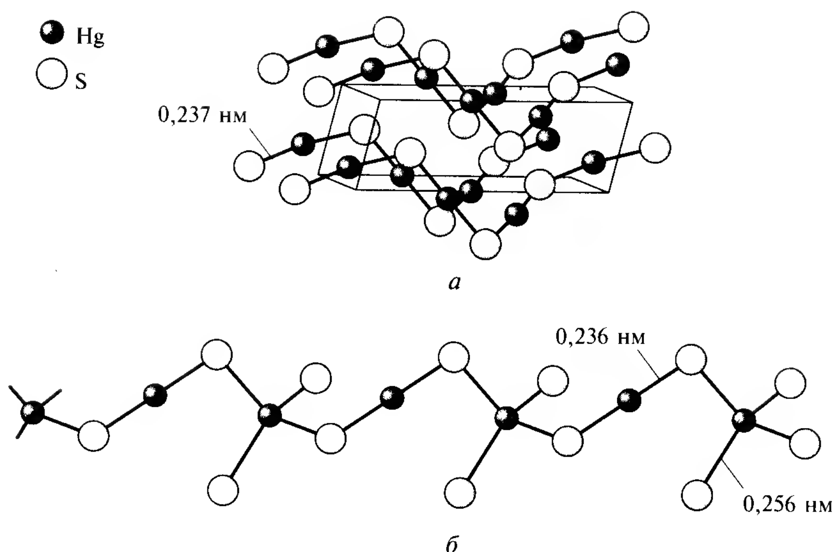
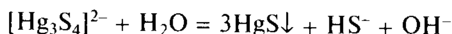


Рис. 8.26. Сульфид ртути:
а — структура киновари HgS; *б* — фрагмент цепи полианиона в структуре тиомеркурата натрия $Na_2[Hg_3S_4] \cdot 2H_2O$

пей ···—Hg—S—Hg—S—···, в которых атомы серы из соседних цепей дополняют координацию атома ртути до искаженной октаэдрической (рис. 8.26, *а*). Углы между связями S—Hg—S составляют 172°, между связями Hg—S—Hg — 105°.

Сульфиды цинка, кадмия и ртути при сплавлении с сульфидами щелочных металлов образуют тиосоли, например Na_2ZnS_2, Na_6ZnS_4, $Na_6Cd_7S_{10}$, Na_2HgS_2, $Na_2Hg_3S_4$*. Соединения цинка и кадмия правильнее рассматривать как двойные сульфиды, так как при попадании в воду они мгновенно гидролизуются. Тиосоли ртути кристаллизуются также из растворов, полученных при растворении сульфида ртути в концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов. В полученном из такого раствора тиомеркурате $Na_2[Hg_3S_4] \cdot 2H_2O$ присутствуют атомы ртути как в линейной, так и в тетраэдрической координации, объединенные в цепи** (рис. 8.26, *б*), причем расстояния Hg—S в линейных фрагментах (0,236 нм) примерно такие же, как в структуре киновари (0,237 нм), а в тетраэдрических фрагментах (0,256 нм) — как в кубической модификации HgS (0,253 нм).

При разбавлении растворов водой тиосоли ртути гидролизуются, превращаясь в киноварь:



$$[Hg_3S_4]^{2-} + H_2O = 3HgS\downarrow + HS^- + OH^-$$

Именно этим объясняется превращение черного сульфида ртути в киноварь при нагревании с полисульфидами металлов. Известно большое число полисульфидных комплексов, например $[Hg(S_6)_2]^{2-}$, образующийся при взаимодействии полисульфида с раствором ацетата ртути(II) в метаноле.

---

* *Klepp K. O.* // J. Alloys and Comp. — 1992. — V. 182. — P. 281.

** *Herath Banda R. M., Craig D., Dance I. G.* // Polyhedron. — 1991. — V. 10. — P. 41.

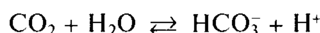
Биологическая роль цинка

В организме взрослого человека в среднем содержится около 2 г цинка, который концентрируется главным образом в мышцах, печени, поджелудочной железе. Цинк входит в состав более 400 ферментов, которые катализируют гидролиз пептидов, белков, сложных эфиров, образование альдегидов, полимеризацию ДНК и РНК. Цинксодержащие ферменты участвуют в реакциях, идущих без переноса электронов. Ионы Zn^{2+}, входящие в состав ферментов, вызывают поляризацию молекул воды или органических веществ, содействуя их депротонированию:



$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$$

К одним из наиболее изученных относится цинксодержащий фермент карбоангидраза — белок, состоящий примерно из 260 аминокислотных остатков. Роль этого фермента, содержащегося в эритроцитах крови, сводится к превращению углекислого газа, образующегося в тканях в процессе их жизнедеятельности, в гидрокарбонат-ионы и угольную кислоту, которая кровью переносится в легкие, где выводится из организма в виде углекислого газа. В отсутствие фермента реакция



$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

при pH крови (7,3—7,4) протекает с крайне низкой скоростью. В молекуле карбоангидразы атом цинка связан с тремя имидазольными группами остатков аминокислоты гистидина и молекулой воды, которая легко депротонируется,

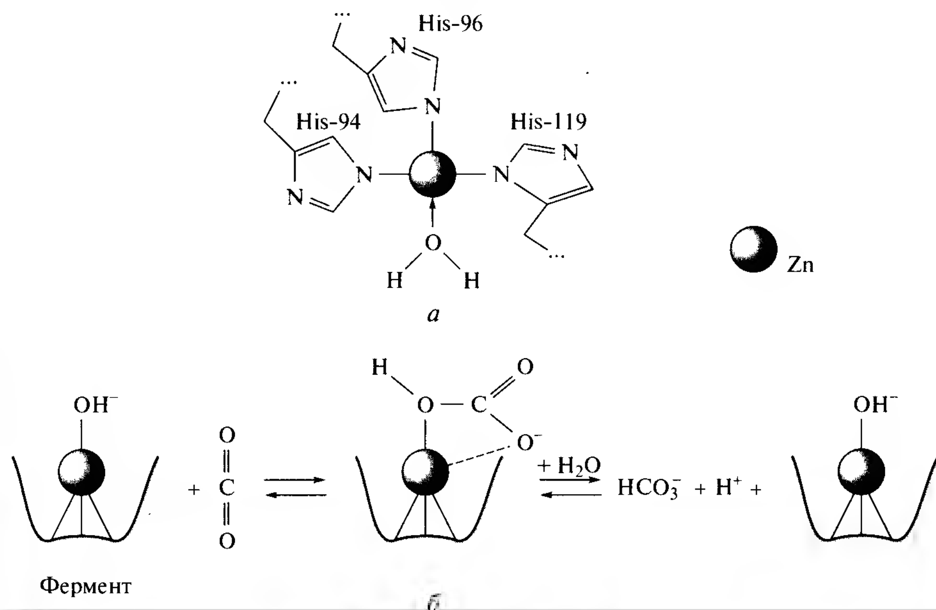


Рис. 8.27. Карбоангидраза:

а — строение активного центра фермента; *б* — обратимая гидратация CO_2 на активном центре

превращаясь в координированный гидроксид. Атом углерода молекулы углекислого газа, на котором находится частичный положительный заряд, вступает во взаимодействие с атомом кислорода гидроксильной группы. Таким образом, координированная молекула CO_2 превращается в гидрокарбонат-ион, который покидает активный центр фермента, замещаясь на молекулу воды (рис. 8.27). Фермент ускоряет реакцию в 10 миллионов раз.

Цинксодержащий фермент карбоксипептидаза катализирует гидролиз пептидов, а также сложных эфиров. Одна из наиболее изученных форм фермента состоит из 307 аминокислотных остатков и имеет молярную массу 34 600 г/моль. Каталитический центр карбоксипептидазы имеет сходство с центром карбоангидразы: он образован двумя остатками гистидина, молекулой воды и η_2-координированным анионом глутаминовой кислоты (рис. 8.28). Таким образом, здесь атом цинка имеет координационное число пять. Вблизи активного центра фермента находятся аминогруппы других аминокислотных остатков, которые удерживают пептид вблизи иона Zn^{2+}. Как и в карбоангидразе, молекула воды, входящая в координационную сферу цинка, атакует фрагмент C=O пептида, вызывая разрыв пептидной связи.

Окисление этилового спирта в организме человека осуществляется под действием двух ферментов: цинксодержащей алкогольдегидрогеназы, превращающей этиловый спирт в ацетальдегид, и дегидрогеназы, катализирующей дальнейшее окисление до ацетат-ионов. Атом цинка алкогольдегидрогеназы не участвует в переносе электронов, его роль сводится к координированию молекулы этанола в определенной конформации. Цинк также выполняет структурные функции, связывая некоторые белковые гормоны друг с другом в олигомеры. Панкреатический гормон инсулин влияет на содержание сахара в крови, т.е. участвует в углеводном обмене. Он находится в лимфоцитах в виде гексамера, сформированного двумя ионами цинка, каждый из которых удерживает по три пептидные цепи, образуя связи с атомами азота гистидина.

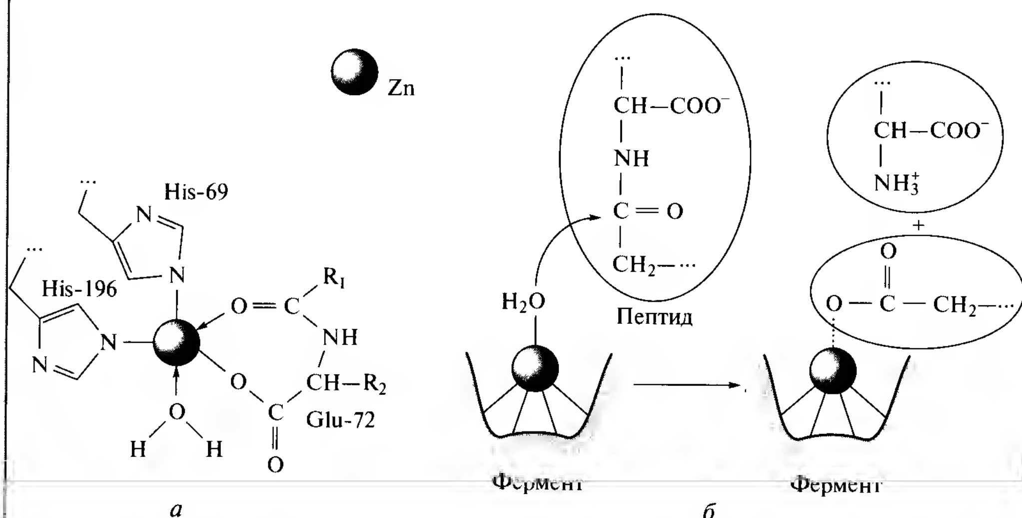


Рис. 8.28. Карбоксипептидаза:

а — строение активного центра фермента; *б* — гидролиз пептида на активном центре

Контрольные вопросы

1. Объясните, что такое амальгамы. Являются ли амальгамы химическими соединениями? Сохраняет ли свои свойства металл, растворенный в ртути? Ответ подтвердите примерами.

2. Чем можно объяснить, что для ртути в отличие от цинка и кадмия характерны две степени окисления: +2 и +1? Какова валентность ртути в соответствующих соединениях?

3. Каков общий принцип получения металлов 12-й группы из их сульфидных руд? Какой металл можно получить в одну стадию? Приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Чем можно объяснить тот факт, что цинк реагирует с серой только при нагревании, а ртуть — при обычных условиях, хотя цинк является более активным металлом, чем ртуть?

5. Как разделить цинк и кадмий? Приведите уравнения соответствующих реакций.

6. Почему при пропускании сероводорода через раствор хлорида цинка сульфид металла осаждается лишь частично, а при пропускании через раствор ацетата цинка — полностью? Что произойдет, если на растворы этих солей подействовать сульфидом аммония?

7. В чем сходство и различие между элементами 12-й группы в способности к комплексообразованию? Какие координационные числа характерны для каждого из этих элементов?

8. Почему электропроводность растворов иодида натрия уменьшается при добавлении иода, а иодида кадмия — возрастает?

9. Каков состав основания Миллона? Приведите уравнение реакции, по которой это соединение образуется.

10. Растворимость сулемы $HgCl_2$ в воде при температуре 25 °C составляет 0,48 моль/л, произведение растворимости при температуре 25 °C — $2{,}6 \cdot 10^{-15}$. Рассчитайте растворимость соли исходя из произведения растворимости и сопоставьте с данными, полученными экспериментально. Чем объяснить существенное расхождение?

11. Как объяснить тот факт, что при пропускании через раствор $K_2[HgI_4]$ сероводорода выпадает черный осадок, а при добавлении к этому же раствору карбоната щелочного металла никаких изменений не происходит?

12. Чем объяснить, что 0,1 М раствор $HgSO_4$ имеет более кислую реакцию, чем 0,1 М раствор $HgCl_2$, хотя эти соли должны были бы гидролизоваться в равной мере, поскольку образованы сильными кислотами?

13. Пары́ каломели диамагнитны, хотя давление насыщенного пара при температуре 500 °C соответствует составу «HgCl». Как это объяснить?

14. Удобным способом получения ярко-желтого сульфида кадмия служит взаимодействие тиосульфата натрия с горячим раствором сульфата кадмия. Напишите уравнение реакции. Предложите одностадийный способ синтеза лимонно-желтого пигмента на основе CdS, используя в качестве исходных веществ сульфаты кадмия и цинка.

15. Черная модификация сульфида ртути разлагается пероксидом водорода в среде 2 М соляной кислоты. Напишите уравнение реакции.

16. Объясните, почему при растирании ртути с серой образуется черная модификация сульфида ртути, а при обработке ртути полисульфидом калия — красная.

17. Добавление силиката натрия к растворам гидроксоцинкатов приводит к образованию смешанных анионов, например $[SiZnO_3(OH)_4]^{4-}$, $[Si_2ZnO_6(OH)_4]^{6-}$. Выскажите предположение о строении этих ионов*. Что происходит при добавлении в раствор хлорида аммония?

---

* *Anseau M.R., Leung J.P., Sahai N. et al.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 8023.

Глава 9
СКАНДИЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В девятой и десятой главах учебника обзорно рассмотрена химия элементов третьей группы Периодической системы. В эту группу помимо скандия, иттрия, лантана и актиния входят два семейства *f*-элементов. В их атомах, как известно, происходит заполнение электронами *f*-подуровня. Так, 4*f*-подуровень заполняется у 14 элементов, следующих за лантаном (Ce — Lu), их называют *4f-элементами*, или *лантаноидами* (Ln). Аналогично *5f-элементы* (Th — Lr) носят название *актиноиды* (An). *d*-Металлы третьей группы, будучи полными электронными аналогами с электронной конфигурацией $(n-1)d^1ns^2$, имеют много общего в химических свойствах. Хотя формально эти элементы относят к переходным металлам, в химических соединениях, в которых они проявляют положительные степени окисления, *d*-электроны отсутствуют и практически не влияют на их химию. Именно поэтому свойства соединений элементов третьей группы значительно отличаются от химии переходных металлов, подробно рассмотренной в предыдущих главах. Элемент лантан генетически связан с семейством 4*f*-элементов, следующих за ним и называемых лантаноидами*. Тяготеет к лантаноидам и иттрий, это объясняется тем, что его ионный радиус очень близок к радиусам лантаноидов второй половины 4*f*-ряда. Таким образом, иттрий, лантан и 14 лантаноидов необычайно сходны по свойствам, в природе встречаются вместе в одних и тех же минералах, а разделение их представляет собой сложную задачу. Все эти 16 элементов принято называть *редкоземельными* (РЗЭ).

Элемент начала третьей группы — 3*d*-металл скандий благодаря малому атомному радиусу отличается от редкоземельных элементов, его химия рассмотрена отдельно.

Актиний и актиноиды являются радиоактивными, а наличие в атомах актиноидов частично заполненных 5*f*-орбиталей, занимающих существенный объем в пространстве и участвующих в образовании связей, делает химию этих элементов отличной от химии более легких элементов группы (см. гл. 10).

---

* Греческий суффикс «-ειδης» придает слову оттенок подобия, отражает то качество, которое присуще самому предмету, поэтому «лантаноиды» буквально означает «подобные лантану». Именно такое название семейства утверждено IUPAC. Оно пришло на смену устаревшему термину «лантаниды», в котором суффикс «-ιδης» можно перевести с греческого как «следующий за».

При разделении редкоземельных элементов было замечено, что по свойствам легкие лантаноиды тяготеют к лантану, тяжелые — к иттрию. На этом основано встречающееся в литературе отнесение лантана, а также первых шести лантаноидов (Ce—Eu) к *цериевой подгруппе*, а иттрия и «тяжелых» лантаноидов (Gd—Lu) к *иттриевой подгруппе*. Таким образом, иттрий оказывается ближе по свойствам к элементам, стоящим во второй половине редкоземельного ряда.

Скандий, иттрий, лантан, как и лантаноиды с нечетными порядковыми номерами, образуют мало изотопов: один или два, в то время как для *f*-элементов с четными порядковыми номерами их число составляет 6, 7. Прометий радиоактивен и вообще не имеет стабильных нуклидов.

История открытия лантаноидов уходит своими корнями в XVIII столетие. В 1794 г. Иоган Гадолин (его имя носит элемент гадолиний) из университета Або в Финляндии выделил из редкого минерала новую землю*, которую он назвал *иттрией*. Из другого минерала в том же столетии была получена земля *церия*. Потребовалось еще несколько десятилетий, чтобы доказать неоднородность *церии* и *иттрии*. Так, в 1839—1843 гг. К. Мозандер выделил из *церии* две новые земли: соединения лантана (греч. λανθάνω — быть скрытным) и дидимия (δίδυμος — близнец). Лишь в 1885 г. было доказано, что дидим представляет собой сплав двух металлов: неодима (греч. — νέος δίδυμος — новый дидим) и празеодима (греч. — πράσιος δίδυμος — зеленый дидим), содержащий помимо этого и другие РЗЭ. Так, в 1879 г. из дидима Лекок де Буабодран выделил самарий, названный в честь горного инженера М. Самарского, открывшего минерал самарскит в Ильменских горах. Интересно, что соли дидима казались ученым бесцветными, хотя представляли собой смесь розовых солей неодима, зеленых солей празеодима с примесью желтых соединений самария. Из земли *иттрии* выделили сразу три элемента: иттрий, эрбий и тербий. В 1901 г. Е. Демарсе отделил от самария европий, а последним из встречающихся в природе лантаноидов в соединениях иттербия был обнаружен лютеций (1907 г.), сначала названный кассиопеем.

В первое время открытым элементам не могли найти место в Периодической системе. Лишь после того как Г. Мозли в 1914 г. ввел понятие о порядковом номере элемента, стало очевидным, что между барием и танталом должно находиться еще 16 элементов. В то время их было открыто 14. Расположенный перед танталом элемент гафний, выделенный в 1923 г., оказался полным аналогом циркония. Недостающий редкоземельный элемент — прометий — был получен в 1947 г. бомбардировкой атомов неодима-144 α-частицами.

Существование скандия было предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 г., назвавшим этот элемент экабором. Через семь лет из редкого минерала гадолинита была выделена земля, содержащая этот элемент, названный в честь Скандинавии, где был обнаружен минерал.

Скандий, иттрий и лантан являются *d*-элементами — у них начинается заполнение *d*-подуровня. Однако при переходе от лантана к следующему элементу церию электроны заселяют 4*f*-уровень, который оказывается энергетически более устойчивым (табл. 9.1). Так, у изолированного атома церия в невозбужденном состоянии еще сохраняется один *d*-электрон, а начиная с празеодима 5*d*-подуровень остается вакантным, причем число *f*-электронов у элементов цериевой подгруппы возрастает от 1 (Ce) до 7 (Eu). Повышенная

---

* *Землями* в XVIII в. называли тонкие порошки: «...каменья, которые из наимельчайших частиц, так что оные руками ощупать не можно, мало или совсем между собой не срослых состоят...» (Д. И. Виноградов; цит. по книге: *Безбородов М. А.* Дмитрий Иванович Виноградов. Создатель русского фарфора. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. — с. 494).

Таблица 9.1

Свойства скандия и редкоземельных элементов

Свойство	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
Заряд ядра	21	39	57	58	59	60	61	62
Атомная масса	44,956	88,906	138,906	140,115	140,908	144,24	[145]*1	150,36
Число стабильных изотопов	1	1	2	4	1	7	—	7
Электронная конфигурация в основном состоянии	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$4f^15d^16s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$
Энергия ионизации, кДж/моль:								
первая	631	616	538	527	523	530	536	543
вторая	1 235	1 181	1 067	1 047	1 018	1 035	1 052	1 068
третья	2 389	1 980	1 850	1 949	2 086	2 130	2 150	2 260
Металлический радиус, нм	0,164	0,181	0,187	0,183	0,182	0,182	0,181	0,181
Ионный радиус*2, нм:								
M^{4+}	—	—	—	0,094	0,085	—	—	—
M^{3+}	0,0885	0,104	0,1185	0,115	0,1137	0,1123	0,111	0,1098
M^{2+}	—	—	—	—	—	0,129	—	0,122
Степень окисления*4	3	3	3	3, 4	3, (4)	3, (4)	3	(2), 3
Температура, °С:								
плавления	1 539	1 522	920	795	931	1 021	1 170	1 074
кипения	2 831	3 260	3 420	3 430	3 520	3 070	3 000*3	1 794
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{3+}/M^0)$, В	−2,03	−2,37	−2,37	−2,34	−2,35	−2,32	−2,29	−2,30
Окраска $[M(H_2O)_n]^{3+}$	Бесцветная	Бесцветная	Бесцветная	Бесцветная	Зеленая	Фиолетовая	Розовая	Желтая
pH осаждения гидроксидов	5,7	6,8	7,8	7,6	7,4	7,3	—	6,9

Свойство	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Заряд ядра	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Атомная масса	151,97	157,25	158,925	162,50	164,930	167,26	168,934	173,04	174,967
Число стабильных изотопов	2	7	1	7	1	6	1	7	2
Электронная конфигурация в основном состоянии	$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
Энергия ионизации, кДж/моль:									
первая	547	593	565	572	581	589	589	603	523
вторая	1 085	1 167	1 112	1 126	1 139	1 151	1 163	1 176	1 340
третья	2 404	1 990	2 114	2 200	2 204	2 194	2 305	2 415	2 022
Металлический радиус, нм	0,202	0,179	0,177	0,177	0,176	0,175	0,174	0,193	0,174
Ионный радиус*², нм:									
M^{4+}	—	—	0,090	—	—	—	—	—	—
M^{3+}	0,1087	0,1078	0,1063	0,1052	0,1041	0,1030	0,1020	0,1008	0,1001
M^{2+}	0,1310	—	—	0,1210	—	—	0,1170	0,1160	—
Степень окисления*⁴	(2), 3	3	3, (4)	3	3	3	3	(2), 3	(2), 3
Температура, °С:									
плавления	822	1 313	1 356	1 412	1 474	1 529	1 545	824	1 663
кипения	1 597	3 270	3 230	2 567	2 700	2 868	1 950	1 196	3 400
Стандартный электродный потенциал $E^\circ(M^{3+}/M^0)$, В	–1,99	–2,28	–2,31	–2,29	–2,33	–2,32	–2,32	–2,22	–2,30
Окраска $[M(H_2O)_n]^{3+}$	Бесцветная	Бесцветная	Бесцветная	Желтая	Желтая	Розовая	Зеленая	Бесцветная	Бесцветная
pH осаждения гидроксидов	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,4	6,3	6,3

*¹ Массовое число наиболее долгоживущего изотопа.
*² Для координационного числа 6.
*³ Получено экстраполяцией.
*⁴ В скобках указана неустойчивая степень окисления.

устойчивость наполовину заполненного подуровня приводит к тому, что у атома следующего за европием гадолиния (Gd) сохраняется f^7-конфигурация, а новый электрон переходит на 5*d*-подуровень, как это было у церия. Начиная с тербия 5*d*-подуровень вновь становится вакантным, а число *f*-электронов последовательно возрастает от 7 до 14 (Yb). В атоме последнего из лантаноидов — лютеция Lu электрон вновь идет на заполнение 5*d*-подуровня: гадолиний и лютеций в невозбужденном состоянии уже не являются *f*-элементами.

Таким образом, вторая половина семейства лантаноидов (Tb—Lu) по заполнению электронами *f*-подуровня как бы повторяет первую (Ce—Gd).

Если при движении сверху вниз в третьей группе атомные и ионные радиусы последовательно возрастают, аналогично тому, как это наблюдалось в группах непереходных элементов, то в ряду 4*f*-элементов наблюдается монотонное уменьшение ионного, а также орбитального атомного радиуса, определяемого как расстояние от центра ядра до максимума электронной плотности внешнего электронного слоя (рис. 9.1). Это объясняется общей закономерностью кулоновского сжатия оболочки при увеличении заряда ядра и числа электронов на ней. Монотонное уменьшение атомных и ионных радиусов при движении по ряду 4*f*-элементов получило название *лантаноидного сжатия*. Оно достигает 0,0184 нм и приводит к тому, что радиусы атомов следующих за лантаноидами 5*d*-переходных элементов четвертой (гафний) и пятой (тантал) групп оказываются практически равными радиусам их электронных аналогов из пятого периода: циркония и ниобия соответственно, а химия тяжелых 4*d*- и 5*d*-металлов имеет много общего. Другим следствием *f*-сжатия является близость ионного радиуса иттрия к радиусам тяжелых *f*-элементов: диспрозия, гольмия и эрбия.

Количественно лантаноидное сжатие характеризуют параметром (Δ), представляющим собой разность между длинами связей атомов РЗЭ с каким-либо атомом (кислородом, фтором, хлором и др.) в соединениях начала и конца редкоземельного ряда:

$$\Delta = d(\mathrm{La{-}X}) - d(\mathrm{Lu{-}X}) \quad (\mathrm{X = F,\ Cl,\ O}\ \text{и др.})$$

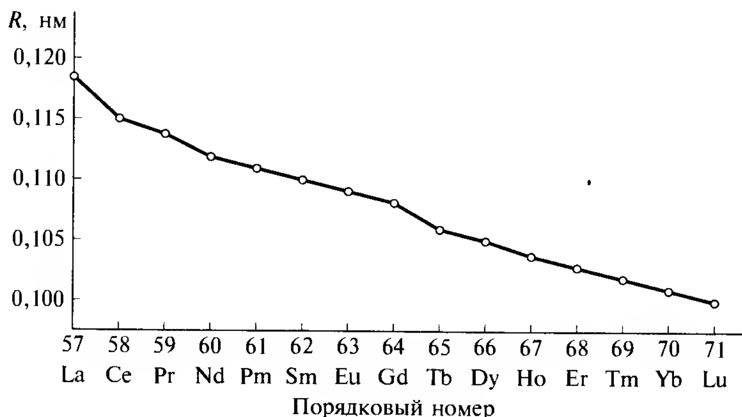


Рис. 9.1. Изменение радиусов (*R*) ионов Ln^{3+} в ряду 4*f*-элементов

Используя найденный параметр Δ, можно предсказать длину связи Ln—X, где Ln — любой из промежуточных элементов между лантаном и лютецием. В случае линейной зависимости длины связи от номера (n) элемента (n = 1 (Ce)— 14 (Lu)) в ряду лантаноидов выполняется соотношение

$$d(\text{Ln—X}) = d(\text{La—X}) - \frac{\Delta \cdot n}{14}.$$

В более сложных случаях используют квадратичную зависимость*.

В группе элементов Sc—Y—La значения первых трех энергий ионизации последовательно уменьшаются (см. т. 2, с. 69), что объясняется отдалением электронов от ядра по мере роста атомного радиуса. Такая монотонная зависимость характерна для групп непереходных элементов**. При движении по ряду 4f-элементов наблюдается иная закономерность. Устойчивость электронной оболочки повышается с ростом числа электронов, которые на ней находятся. С этим связана общая тенденция к росту первого потенциала ионизации в ряду 4f-элементов. Однако, как видно из табл. 9.1, такое изменение не является монотонным. Максимумы соответствуют вакантному (f^0), наполовину заполненному (f^7) и завершенному (f^{14}) 4f-подуровням, обладающим повышенной устойчивостью. Сходным образом изменяются вторая и третья энергии ионизации.

При внимательном изучении изменения третьей энергии ионизации (I_3) в ряду 4f-элементов выявляется более сложный характер зависимости (рис. 9.2, *а*). Помимо резкого изменения значения I_3 в середине ряда лантаноидов, обусловленного повышенной устойчивостью наполовину заполненного подуровня, и в конце ряда по достижении конфигурации $4f^{14}$ на графике заметны два излома, отвечающие празеодиму и диспрозию, т.е. тем лантаноидам, в атомах которых f-подуровень заполнен на одну четверть (Pr) и на три четверти (Dy). Потенциал ионизации, таким образом, зависит от межэлектронного отталкивания, на которое влияет угловой момент электрона. Это объясняется тем, что электроны, вращающиеся в одну сторону, находятся дальше друг от друга, чем вращающиеся в противоположные стороны.

Наблюдается также немонотонное изменение металлического радиуса в зависимости от порядкового номера лантаноида (рис. 9.2, *в*). Аномально высокие радиусы европия и иттербия обусловлены тем, что атомы этих металлов предоставляют в зону проводимости по два, а не по три электрона, сохраняя наполовину или полностью заполненный 4f-подуровень.

Данный тип зависимости некоторых свойств f-элементов от порядкового номера (резкий излом в середине ряда (у гадолиния) и наличие двух плато в середине цериевой (у неодима и прометия) и иттриевой (у гольмия и эрбия) подгрупп) в научной литературе получил название *тетрад-эффекта*. Весь ряд, начиная с лантана и заканчивая лютецием, разделен на тетрады, т.е. на четыре группы элементов с близкими свойствами: La—Nd, Pm—Gd, Tb—Er, Tm—Lu. Наиболее четко тетрад-эффект проявляется в изменении атомных свойств, таких как энергия ионизации, энергия сродства

---

* *Quadrelli E.A.* // Inorg. Chem. — 2002. — V. 41. — P. 167.

** Для элементов 13-й группы при переходе от алюминия к галлию, индию и таллию, наоборот, наблюдается немонотонный характер зависимости. Это позволило академику В.И. Спицыну рассматривать в короткопериодном варианте Периодической таблицы подгруппу галлия как побочную, а подгруппу скандия как главную; см.: *Спицын В.И.*, *Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. — М.: Изд-во МГУ, 1991. — Ч. 1. — С. 350. В то же время именно редкоземельные элементы, особенно церий, по свойствам являются переходными.

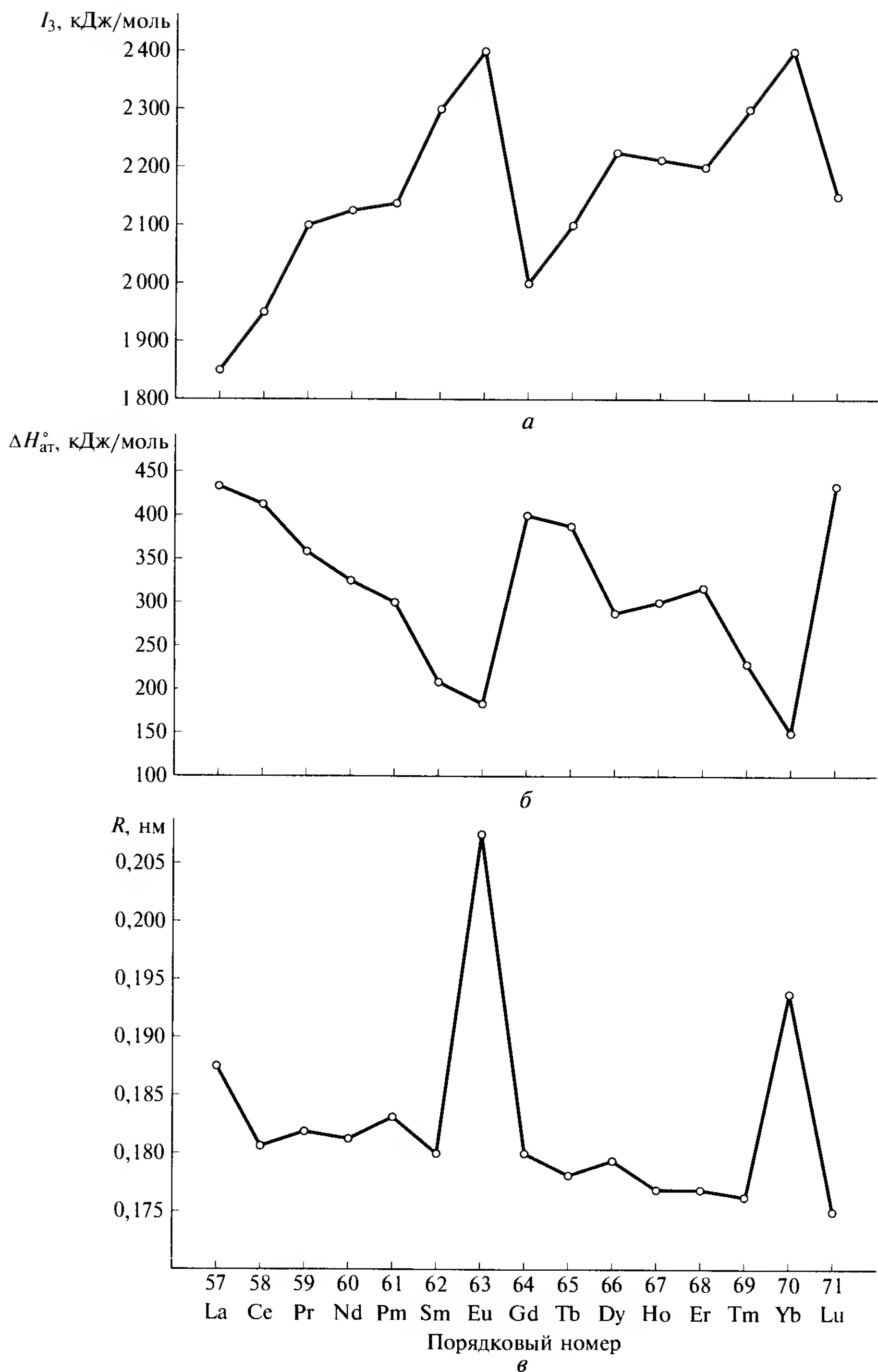


Рис. 9.2. Изменение третьей энергии ионизации I_3 (*а*), энтальпии атомизации $\Delta H^\circ_{ат}$ (*б*) и металлического радиуса *R* (*в*) в ряду 4*f*-элементов

к электрону, энергия возбуждения валентных состояний и подобных им характеристик атомов и ионов в состоянии газа. При переходе в конденсированное состояние зависимость становится менее выраженной, а характерный вид кривой с экстремумом в центре и двумя плато сглаживается. Б.Ф.Джуринский разработал статистический подход к анализу кристаллических свойств соединений лантаноидов. Проведенный им анализ кристаллохимических данных показал, что если в ряду 4*f*-элементов наблюдается изменение кристаллической структуры соединений одинакового состава, то это может происходить лишь на границах тетрад. Таким образом, если кристаллическая структура бинарных соединений одного и того же состава Ln_mX_n известна для соединения лантана, то можно утверждать, что она сохранится и для соединений других элементов тетрады, т.е. для церия, празеодима и неодима*.

На примере редкоземельных элементов можно наглядно показать связь между электронной конфигурацией атома и устойчивыми степенями окисления. Для всех РЗЭ наиболее устойчива степень окисления +3. У лантаноидов она реализуется путем перехода одного *f*-электрона на *d*-подуровень с последующей потерей трех электронов ($5d^16s^2$). Остальные *f*-электроны находятся под экраном внешнего и предвнешнего слоя и поэтому слабо влияют на химические свойства, обусловливая химическое сходство этих элементов.

Некоторые лантаноиды проявляют степени окисления, отличные от +3. Степень окисления +4 наиболее характерна для тех элементов, которые вместе с потерей четвертого электрона приобретают устойчивую электронную конфигурацию (f^0, f^7, f^{14}) или близкую к ней. Это церий (Ce^{+4}, f^0) и тербий (Tb^{+4}, f^7), реже — празеодим (Pr^{+4}, f^1), диспрозий (Dy^{+4}, f^8), гольмий (Ho^{+4}, f^9). Для церия степень окисления +4 вообще наиболее стабильна. Степень окисления +2 более устойчива для европия (Eu^{+2}, f^7), самария (Sm^{2+}, f^6) и иттербия (Yb^{+2}, f^{14}), хотя известна и для некоторых других лантаноидов, например тулия (Tm^{+2}, f^{13}).

4*f*-Орбитали почти не участвуют в образовании химических связей (вклад < 10 %), так как являются внутренними. Следовательно, лантаноиды образуют соединения с преимущественно ионным типом связи (аналогично щелочноземельным элементам). Зависимость эффективного радиуса 4*f*-оболочки от порядкового номера лантаноида представлена на рис. 9.3. Из рисунка следует, что доля участия 4*f*-орбиталей в образовании химических связей максимальна для элементов начала ряда и резко падает уже при переходе от неодима (порядковый номер $Z = 60$) к прометию ($Z = 61$). Так, уже для гадолиния 4*f*-орбитали становятся внутренними (рис. 9.4). Таким образом, лишь в случае церия и в некоторой степени празеодима *f*-орбитали оказывают влияние на химические свойства, участвуют в образовании химических связей. Именно поэтому в химии церия важную роль играют окислительно-восстановительные превращения между соединениями в степенях окисления +3 и +4; это роднит его с *d*-металлами и сильно отличает от других лантаноидов.

Для *f*-орбиталей, как и для *d*-орбиталей, характерно расщепление в полях более низкой симметрии, чем сферическая. Однако поскольку эти орбитали лежат гораздо ниже по энергии, чем 5*s*-, 5*p*- и 6*s*-орбитали, энергетический выигрыш такого расщепления невелик, а эффект стабилизации кристаллическим полем оказывается незначительным.

---

* *Киселев Ю. М.* // Журн. неорган. химии. — 1994. — Т. 39. — С. 1266.

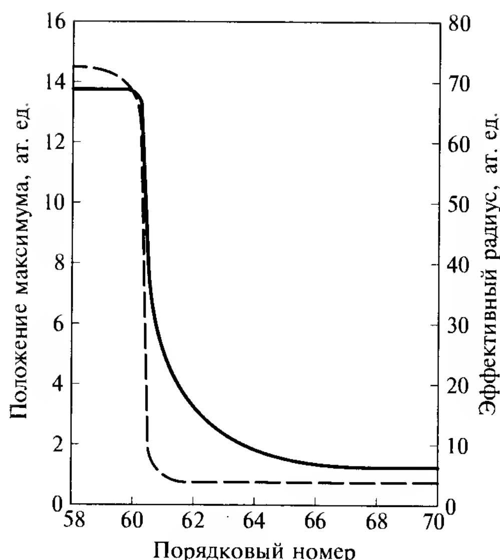


Рис. 9.3. Зависимость эффективного радиуса 4*f*-оболочки от порядкового номера, вычисленная по методу Томаса—Ферми (пунктирная линия соответствует радиусу, при котором функция $R(r)$ имеет максимальное значение, сплошная линия — радиусу, при котором функция $R(r)$ становится равной нулю)

Ориентация *f*-орбиталей в пространстве зависит от выбранной системы координат. В любом случае их форма оказывается более сложной, чем *d*-орбиталей (см. т. 3, кн. 1, рис. 1.25). Для примера рассмотрим расщепление 4*f*-орбиталей в октаэдрическом поле:

$$E = {}^2/_9\Delta_o n_1 + {}^1/_9\Delta_o n_2 - {}^1/_3\Delta_o n_3,$$

где n_1, n_2, n_3 — число электронов на орбиталях t_1, t_2, a_2 соответственно.

В полях более низкой симметрии картина дополнительно усложняется.

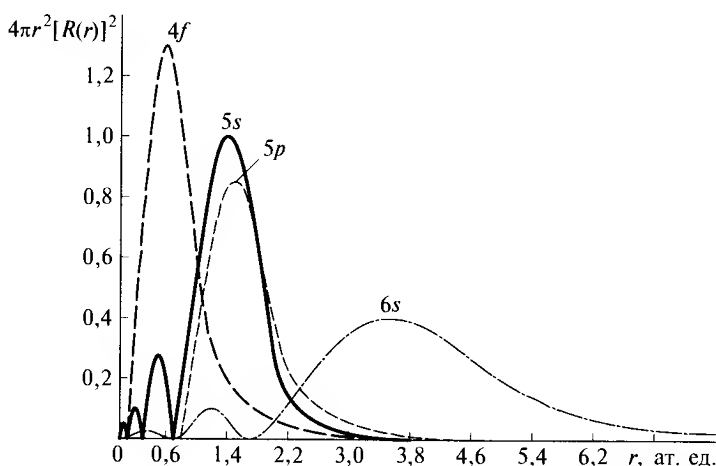


Рис. 9.4. Радиальное распределение плотности заряда по Хартри—Фоку для 4*f*-, 5*s*-, 5*p*- и 6*s*-электронов атома гадолиния

Атомам редкоземельных элементов в соединениях свойственны высокие координационные числа (КЧ): как правило, от семи до двенадцати. Им соответствуют сложные координационные полиэдры: октаэдр с центрированной гранью (КЧ 7), двухшапочная тригональная призма, архимедова антипризма, куб, додекаэдр (КЧ 8), трехшапочная тригональная призма (КЧ 9), икосаэдр (КЧ 12) (рис. 9.5).

Для примера рассмотрим строение аквaиона $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, входящего в состав нонагидрата бромата неодима $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$. В этом соединении атом неодима находится в центре трехшапочной тригональной призмы, в вершинах которой расположены молекулы воды (см. рис. 9.5, *б*). Как показывают исследования, в растворах солей лантаноидов присутствуют такие или даже более сложные аквaионы. В то же время обычное для *d*-металлов координационное число 6 в соединениях редкоземельных элементов встречается реже, например в моносульфидах лантаноидов иттриевой подгруппы (YbS).

Металлоорганическая химия РЗЭ представлена в основном циклопентадиенильными производными $Ln(cp)_3$, образующимися при взаимодействии без-

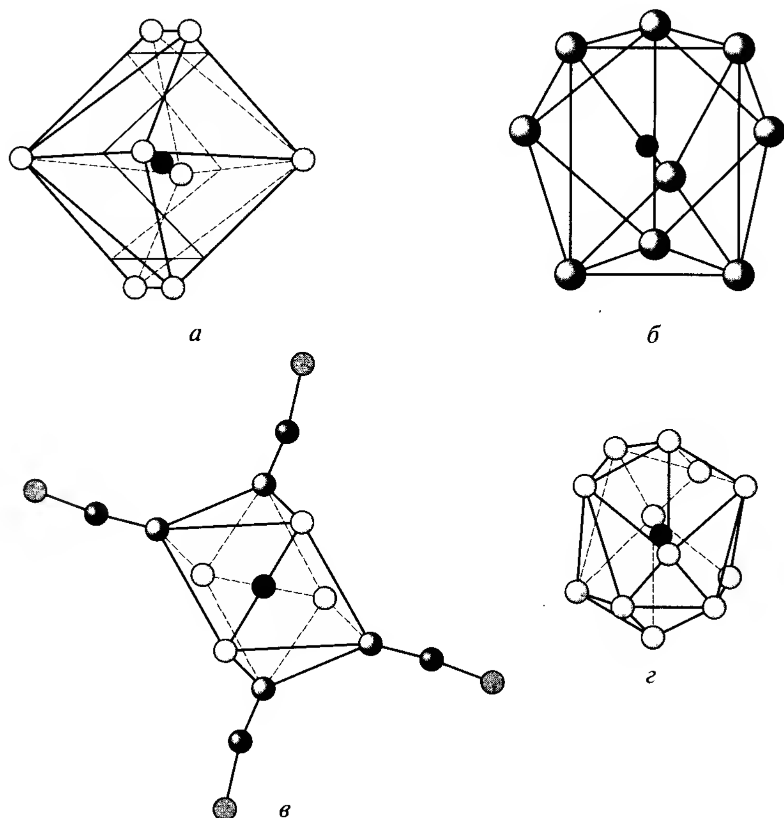


Рис. 9.5. Координационные полиэдры в соединениях лантаноидов:

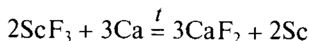
а — куб ($La_2Zr_2O_7$); *б* — трехшапочная тригональная призма ($[Nd(H_2O)_9]^{3+}$ в кристаллической структуре бромата неодима); *в* — прямоугольная антипризма ($K_4[Nd(NCS)_7(H_2O)_4]$); *г* — икосаэдр ($La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$)

водных хлоридов с натриевой солью циклопентадиена. Некоторые из этих соединений выступают катализаторами полимеризации олефинов.

Редкоземельные элементы не относят к биометаллам, но, обладая большим сходством с кальцием, могут замещать его ионы в биосистемах. Поэтому на основе комплексов РЗЭ создают лекарственные препараты, регулирующие кальциевый обмен в организме, например антикоагулянты крови. Ионы РЗЭ обладают способностью ингибировать рост опухолевых клеток. Многие комплексы РЗЭ способны проникать через клеточные мембраны лучше, чем сами биолиганды, входящие в их состав.

Скандий

Скандий — типичный рассеянный элемент: несмотря на сравнительно высокое содержание в земной коре (0,0006 мас.%), он встречается преимущественно в виде примеси в пегматитах, танталониобатах, силикатах, где изоморфно замещает ионы Ln^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zr^{4+}, а также в каменных углях. Лишь крайне редко в природе могут быть обнаружены минералы скандия: тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$ и колбекит $ScPO_4 \cdot 2H_2O$. Скандий выделяют из отходов производства титана, циркония, вольфрама, олова, урана. Например, в процессе производства диоксида титана сернокислотным способом скандий концентрируется в растворе, образующемся после отделения TiO_2. Поскольку даже в самом богатом скандием сырье содержание элемента в лучшем случае достигает лишь десятых долей процента, важнейшей задачей технологии является обогащение. Основным источником скандия служит отработанный хлоридный плав, образующийся при хлорировании титановых шлаков; его растворяют в соляной кислоте. Затем скандий экстрагируют трибутилфосфатом, отделяя его от железа и других переходных металлов. Далее комплекс разрушают кислотой и осаждают скандий в виде оксалата $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, который разлагают нагреванием до оксида. Однако наряду со скандием в полученном продукте содержится большое количество циркония и тория. Их отделяют, вновь переводя оксиды в солянокислый раствор с последующей многократной повторной экстракцией трибутилфосфатом. Металл получают металлотермически в инертной атмосфере:



$$2ScF_3 + 3Ca \overset{t}{=} 3CaF_2 + 2Sc$$

либо аналогично алюминию электролизом раствора оксида в расплавленном фторидном комплексе $Na_3[ScF_6]$ — аналоге криолита. Мировое производство скандия составляет всего 50 кг в год, что и объясняет высокую цену на металл — он дороже золота. Скандий используют в качестве легирующей добавки в магниевых и алюминиевых сплавах; содержащие его смешанные оксиды — гранаты — применяют в лазерной технике.

В чистом виде скандий представляет собой легкий серебристый металл с характерным желтым отливом, мягкий и легко поддающийся обработке. Наличие примесей делает металл твердым и хрупким. При комнатной температуре скандий имеет гексагональную решетку, при 1 336 °С приобретает структуру α-Fe, при 1 539 °С плавится. В вакууме вблизи температуры плавления скандий возгоняется; это свойство используют для его очистки.

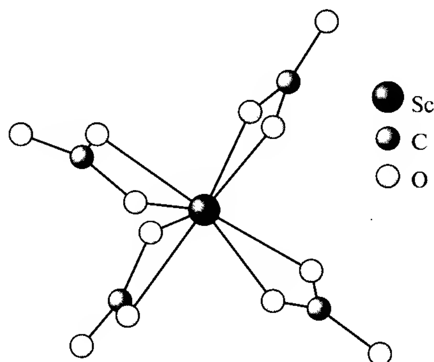
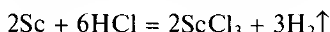


Рис. 9.6. Строение аниона в кристаллической структуре $Na_5[Sc(CO_3)_4] \cdot 2H_2O$

Подобно другим металлам третьей группы скандий химически активен. При хранении на воздухе тускнеет, покрываясь пленкой оксида, вступает в реакцию с галогенами, серой, углеродом, азотом, реагирует с растворами кислот:



$$2Sc + 6HCl = 2ScCl_3 + 3H_2\uparrow$$

медленно растворяется в концентрированных щелочах с выделением водорода и образованием гидроксоскандиатов $[Sc(OH)_6]^{3-}$.

В химических соединениях скандий проявляет степень окисления +3. Скандий(III) не имеет *d*-электронов и по химическим свойствам близок к алюминию и галлию. Оксид и гидроксид скандия амфотерны.

Оксид скандия(III) — белый тугоплавкий порошок, практически не растворимый в воде, но взаимодействующий с концентрированными растворами кислот и расплавами щелочей. Продуктами реакции с кислотами являются соли, кристаллизующиеся из водных растворов в виде гидратов. Ионы Sc^{3+} подобно ионам алюминия и галлия, а также ионам переходных металлов 3*d*-ряда присутствуют в водных растворах в форме гексааквaионов $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$. Благодаря меньшему радиусу и более высокой плотности заряда ион Sc^{3+} гидролизован в большей степени, чем ионы РЗЭ. Именно этим объясняется тот факт, что из растворов часто кристаллизуются осно́вные соли, например $[Sc(OH)(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$* и $[Sc(OH)(ClO_4)_2] \cdot H_2O$**. Сплавление оксида скандия с щелочами приводит к скандиатам: $NaScO_2$, $CaSc_2O_4$. При действии на соли скандия щелочей или аммиака выпадает белый студенистый аморфный осадок гидроксида $Sc(OH)_3$, при кипячении становящийся кристаллическим. Он легко растворим в щелочах с образованием гидроксоскандиатов, например $K_3[Sc(OH)_6]$, построенных аналогично гексагидроксохроматам(III)***. При нагревании $Sc(OH)_3$ переходит в оксогидроксид $ScO(OH)$ подобно аналогичному соединению алюминия, существующему в виде двух форм (α и β), а затем — в оксид Sc_2O_3.

Химия скандия(III) во многом напоминает химию алюминия. Это проявляется в растворимостях солей, склонности к гидролизу, способам получения безводных галогенидов. Однако в отличие от алюминия скандий образует более

---

* *Илюхин А. Б., Петросянц С. П.* // Журн. неорган. химии. — 1994. — Т. 39. — С. 1517.
** *Wickleder M. S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1999. — Bd. 625. — S. 1556.
*** *Hennig Th. J., Jacobs H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1992. — Bd. 616. — S. 71.

устойчивые комплексы, преимущественно с кислороддонорными лигандами. Так, объемный белый осадок основного карбоната $Sc(OH)CO_3$, образующийся при действии на раствор соли скандия карбонатом натрия, в избытке реагента переходит в раствор в виде комплексных ионов $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$, в которых атом металла окружен четырьмя бидентатными карбонатными группами (рис. 9.6). Таким образом, скандий в этом комплексе имеет координационное число восемь, что для алюминия в водных растворах невозможно. Как комплексообразователь скандий(III) благодаря малому радиусу превосходит редкоземельные элементы.

Способность образовывать карбонатные комплексы используется для очистки скандия от соединений тория, железа, марганца, кальция и РЗЭ. При восстановлении трихлорида скандия кальцием получены темные порошки низших галогенидов Sc_7Cl_{12}, Sc_5Cl_8, Sc_2Cl_3, Sc_7Cl_{10}, ScCl, легко окисляющиеся кислородом и разлагающиеся водой. Многие из них содержат октаэдрические кластеры, описанные далее на примере РЗЭ.

9.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Нахождение в природе. Иттрий, лантан и лантаноиды относят к редким элементам, т. е. относительно мало распространенным в природе (< 0,01 мас.%). Вместе с тем атомов церия, самого распространенного из лантаноидов, в природе содержится в 5 раз больше, чем атомов свинца, а число атомов тулия, самого редкого из РЗЭ, превосходит число атомов иода. Единственное исключение — элемент прометий, который не образует стабильных изотопов; период полураспада самого долгоживущего изотопа (^{145}Pm) составляет 26 лет. В природе он встречается в следовых количествах в урановых рудах, являясь одним из продуктов распада урана-238. Из-за высокой радиоактивности работа с прометием даже в специальной камере допускается при количестве металла не более 100 мг.

Главные минералы лантаноидов: монацит $(Y, La, Ln, Th)PO_4$ и бастнезит $(Y, La, Ln)(CO_3)F$. Каждый из них содержит сразу все или почти все редкоземельные элементы, включая иттрий. Так, в монаците содержится от 49 до 74 % «цериевых земель», от 1 до 4 % «иттриевых земель», от 5 до 12 % диоксида тория и немного кремнезема. Из-за присутствия тория, а также следов других радиоактивных элементов монацитовая руда (черный монацитовый песок) радиоактивна.

Строение монацита поясняет рис. 9.7, на котором представлена структура ортофосфата церия(III). Атом церия координирован девятью атомами кислорода шести ортофосфатных групп, каждая из которых имеет геометрию искаженного тетраэдра. Все атомы кислорода участвуют в координации, связывая атомы церия в трехмерный каркас. В каждом тетраэдре $[PO_4]$ один атом кислорода тридентатный, а три остальные — бидентатные.

Монацит — основное сырье для производства РЗЭ цериевой подгруппы. Источником элементов иттриевой подгруппы служит близкий ему по составу минерал ксенотим — фосфат иттрия и фосфаты других РЗЭ.

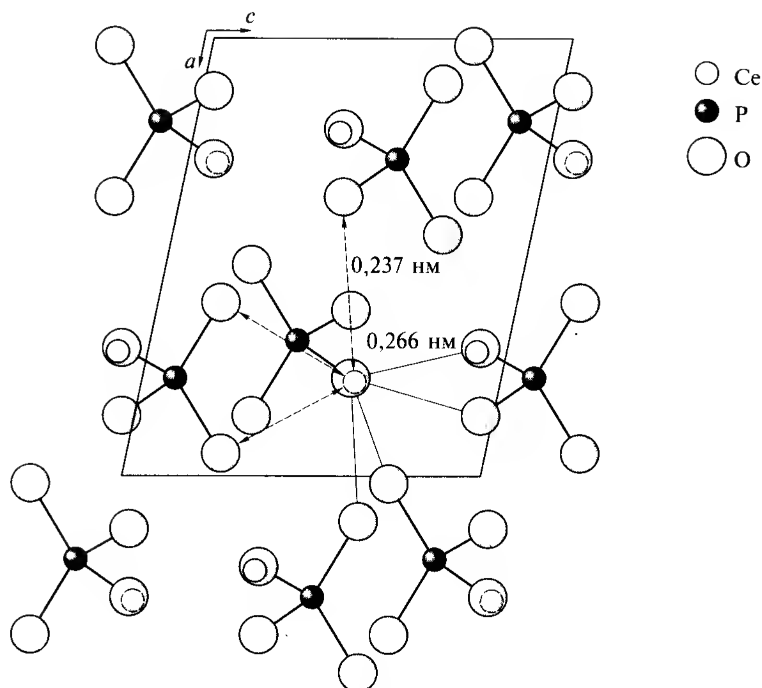
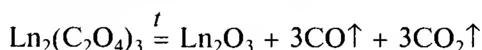


Рис. 9.7. Строение ортофосфата церия(III) (представлена проекция элементарной ячейки в плоскости *ac*; атомы церия, расположенные ниже плоскости *ac*, изображены пунктиром, выше — сплошной линией)

Получение. Важнейшими можно считать два способа переработки монацита: кислотное и оснóвное вскрытие. Принципиальная схема переработки монацита по сернокислотному методу представлена на рис. 9.8. Предварительно отделенный от пустой породы и обогащенный монацит кипятят с концентрированной серной кислотой, затем охлаждают смесь и обрабатывают ее холодной водой. Нерастворившийся остаток, содержащий примесь радия (в виде какого-либо соединения), отделяют, а раствор частично нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до полного осаждения гидроксосульфата тория. Теперь в растворе присутствуют только сульфаты редкоземельных элементов. Задачу их полного разделения решают поэтапно с использованием нескольких методов. На первой стадии разделяют смесь РЗЭ на иттриевую и цериевую подгруппы, для этого удобно использовать разную растворимость двойных сульфатов. Так, при введении в раствор, содержащий катионы Ln^{3+}, насыщенного раствора сульфата натрия осаждаются малорастворимые сульфаты легких РЗЭ (цериевой подгруппы), а сульфаты иттрия и тяжелых РЗЭ (иттриевой подгруппы) остаются в растворе.

Дальнейшее разделение включает целый комплекс разных операций, кратко описанных далее. Полученные в результате комплексы индивидуальных РЗЭ обрабатывают раствором оксалата аммония с образованием нерастворимых оксалатов, которые затем разлагают по реакции



$$Ln_2(C_2O_4)_3 \overset{t}{=} Ln_2O_3 + 3CO\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

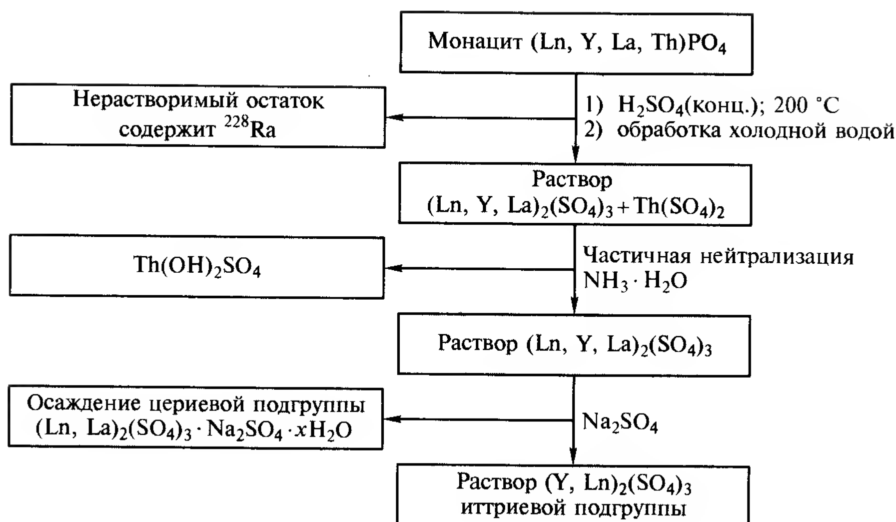


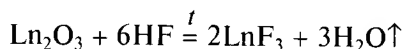
Рис. 9.8. Принципиальная схема сернокислотного вскрытия монацита

Простые вещества чаще всего получают металлотермически.

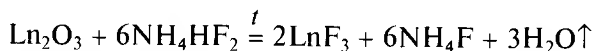
При восстановлении монацита образуется сплав различных РЗЭ, получивший название «мишметалл». Основными его компонентами являются церий (50 %) и лантан (40 %), а также железо (7 %) и другие РЗЭ (3 %). Мишметалл используют в металлургии, а также в качестве кремней для зажигалок, так как он дает искры при ударе стального огнива. Однако обычно руду предварительно разделяют на соединения индивидуальных РЗЭ, которые затем восстанавливают до металла.

В большинстве случаев восстановлению подвергается не оксид, а фторид лантаноида.

Оксиды специально переводят во фториды взаимодействием с фтороводородом (при температуре 600—700 °С) или с бифторидом аммония (при 250—300 °С):

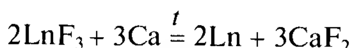


$$Ln_2O_3 + 6HF \overset{t}{=} 2LnF_3 + 3H_2O\uparrow$$



$$Ln_2O_3 + 6NH_4HF_2 \overset{t}{=} 2LnF_3 + 6NH_4F + 3H_2O\uparrow$$

В качестве восстановителя обычно применяют лантан, кальций, реже — церий или цирконий:



$$2LnF_3 + 3Ca \overset{t}{=} 2Ln + 3CaF_2$$

Хотя реакция протекает уже при 800 °С, процесс проводят в индукционных печах при гораздо более высокой температуре, необходимой для получения расплава редкоземельного металла с целью более легкого отделения его от шлака.

Описанный метод непригоден для получения европия, самария и иттербия, образующих при восстановлении фторидов LnF_3 устойчивые и летучие

дифториды. Эти металлы получают восстановлением оксидов. Металлы цериевой подгруппы можно получать также восстановлением трихлоридов (хлориды тяжелых РЗЭ более летучи).

Другой метод получения редкоземельных металлов основан на электролизе расплавов солей с графитовым анодом и железным катодом.

Редкоземельные элементы находят широкое применение в разных областях техники. Мишметалл используют в металлургии в качестве раскислителя и легирующей добавки к чугунам и сталям. Чугун, легированный лантаном, более прочен, так как содержит шаровидные включения графита, тогда как обычный чугун — пластинчатые. Лантан и интерметаллиды на его основе — перспективные аккумуляторы водорода.

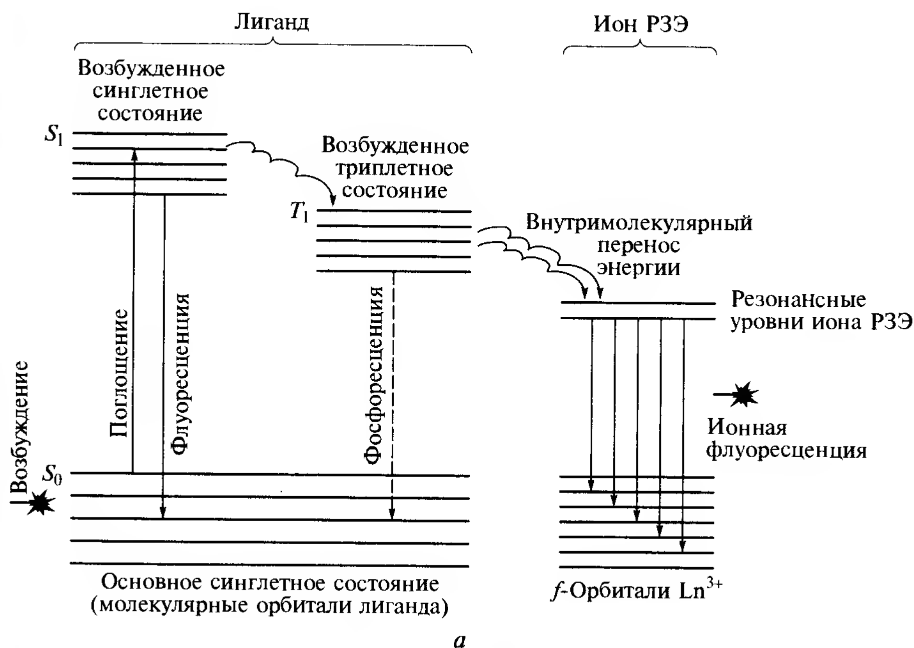
Оксиды РЗЭ используют в качестве катализаторов крекинга нефти. Из интерметаллидов неодима и самария изготавливают самые мощные постоянные магниты ($SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$). Керамика на основе хромита лантана $LaCrO_3$ обладает высокой термостойкостью и идет на изготовление нагревательных элементов печей; церат бария является материалом с протонной проводимостью. Многие высокотемпературные сверхпроводники содержат иттрий и другие РЗЭ, например $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($R = Y$, La или Ln; см. с. 226—229). Оксиды лантаноидов добавляют в шихту для придания стеклам различной окраски: оксид неодима придает стеклу фиолетовый оттенок, эрбия — розовый, празеодима — зеленый, церия(IV) — желтый. Ферриты лантаноидов и соединения на их основе со структурой граната (феррогранаты, эпитаксиальные пленки которых используют для создания запоминающих устройств, а также магнитооптические пленки, т.е. пленки, изменяющие коэффициент преломления во внешнем магнитном поле) необходимы для электронной промышленности. Соединения РЗЭ на основе сульфидов и оксосульфидов РЗЭ, например Y_2O_2S или YVO_4, легированные европием, а также LaOBr, легированный тербием, используют в качестве люминофоров для цветного телевидения. Люминофоры на основе иодидов лантаноидов применяют в галогенных лампах.

Искусственные поделочные камни фианиты представляют собой твердые растворы замещения ZrO_2—Ln_2O_3. Введение церия придает кристаллу соломенно-желтую окраску, эрбия — розовую, празеодима — зеленую. В качестве ювелирных поделочных камней находят применение и синтетические гранаты, получаемые сплавлением оксидов иттрия и железа ($Y_3Fe_5O_{12}$, темно-красный цвет), гадолиния, скандия и галлия ($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, изумрудно-зеленый цвет), иттрия и алюминия ($Y_3Al_5O_{12}$, бесцветные, имитируют бриллианты). Кристаллы иттрийалюминиевых гранатов (YAG), в которых около 1 % атомов иттрия замещено на атомы неодима, служат активными элементами лазеров NdYAG. Монокристаллы гранатов выращивают из расплава с использованием затравки. Сульфиды РЗЭ используют в термоэлектрических преобразователях энергии.

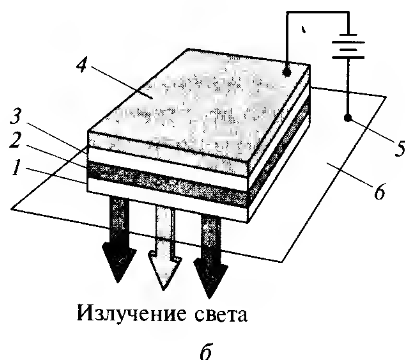
Изотоп прометия-147 (период полураспада 2,6 лет) при распаде выделяет β-частицы — электроны и не дает вредного γ-излучения. Это обеспечивает ему широкое применение в технике. Введение прометия в люминофорные составы приводит к их интенсивному свечению. В атомных батарейках это свечение при помощи фотоэлемента преобразуется в электричество. Батарейка мощностью 20 мкВт при напряжении около 1 В может безотказно работать несколько лет. На основе прометия-147 созданы радиоизотопные ионизаторы, обеспечивающие снятие электростатических зарядов, которые возникают при обработке волокон и бумаги.

Люминесцентные материалы на основе соединений РЗЭ

Люминесценцией называют свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии, например кванта света (фотолюминесценция). Под действием ультрафиолетового излучения электрон в лиганде переходит из основного синглетного состояния в возбужденное синглетное состояние (рис. 9.9). При возвращении на исходный энергетический уровень происходит выделение энергии в



а



б

Рис. 9.9. Схема электронных переходов (*а*) при флуоресценции лиганда, фосфоресценции лиганда и ионной флуоресценции РЗЭ; устройство (*б*) гибкого дисплея:

1 — слой (5—100 нм) с дырочным типом проводимости; *2* — излучающий слой (соединения РЗЭ); *3* — слой (10—100 нм) с электронным типом проводимости; *4* — катод; *5* — анод; *6* — прозрачное стекло (SnO_2/In_2O_3)

виде кванта света — флуоресценция, длительность которой составляет $1 \cdot 10^{-8}$ с. С практической точки зрения наибольшее значение имеет другой путь, заключающийся в последовательных безызлучательных переходах электрона из возбужденного синглетного состояния на частично заполненный *f*-уровень иона РЗЭ. При поглощении энергии, переданной с триплетного уровня органического лиганда, ион Ln^{3+} переходит в возбужденное состояние, из которого он возвращается в основное, излучая квант света определенной длины волны (ионная флуоресценция). Люминесценцию иона РЗЭ можно поддерживать, пропуская через систему электрический ток (электролюминесценция). Наибольшее значение имеет люминесценция двух ионов: тербия(III) и европия(III), дающих соответственно зеленый и красный цвет.

На явлении ионной флуоресценции основано устройство цветных дисплеев, которые состоят из крошечных кластеров, излучающих красный, зеленый и синий цвет. Цветное изображение, таким образом, возникает как результат наложения этих трех основных цветов. Наиболее распространенный красный фосфо́р представляет собой оксид или оксосульфид иттрия Y_2O_2S, допированный европием, зеленый — оксосульфид лантана La_2O_2S, допированный тербием, а синий — композит Ag, Al, ZnS. Многие ведущие производители электронной техники ставят перед учеными задачу поиска соединений РЗЭ, дающих интенсивную синюю люминесценцию. Любой дисплей имеет три катода (по одному на каждый цвет), подающих ток к кристаллам фосфо́ров определенной окраски. Перспективной представляется замена кластеров проводящими люминесцентными полимерными пленками на основе органических веществ или соединений РЗЭ. Такие дисплеи в отличие от оксидных будут гибкими, их можно будет складывать и переносить. Разработкой люминесцентных полимерных материалов занимаются многие научные группы.

9.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Редкоземельные металлы — тугоплавкие вещества серебристо-белого цвета (температура плавления 795—1 660 °С); празеодим и неодим имеют желтоватый оттенок. Для всех РЗЭ характерен полиморфизм, однако при комнатной температуре для многих лантаноидов устойчивой является фаза, в которой атомы образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Изменение металлических радиусов (определяемых как полусумма расстояния между атомами в кристаллической структуре простых веществ) в ряду 4*f*-элементов (см. рис. 9.2, *в*) в целом отвечает общей тенденции к уменьшению атомного радиуса при переходе от лантана к лютецию. Однако в двух случаях монотонная зависимость нарушается: для европия и иттербия наблюдаются отчетливые максимумы. Это обусловлено высокой устойчивостью электронных конфигураций и высоким потенциалом ионизации: атомы этих элементов прочнее удерживают свои валентные электроны, а следовательно, в меньшей степени предоставляют их в общее пользование (отдают в зону проводимости), как следствие, связь между ними оказывается менее прочной, а атомы — удаленными друг от друга на большее расстояние. Можно предположить, что именно у этих металлов слабее металлическая связь и ниже энергия кристаллической решетки, т.е.

меньше плотность, а также температура плавления и кипения. Экспериментальные данные подтверждают это.

Рассмотрим, как изменяется по ряду лантаноидов энтальпия атомизации, т.е. энтальпия процесса М(тв.) → М(г.). В конденсированной фазе большинство лантаноидов имеет электронную конфигурацию $4f^n5d^16s^2$. Переход в газовую фазу сопровождается изменением электронного состояния: газообразные атомы имеют конфигурацию $4f^{n+1}6s^2$. Следовательно, при переходе в газовую фазу заселенность f-уровня увеличивается на единицу, что соответствует потере атомом третьего электрона, и определяется энергией I_3. Именно этим объясняется симбатное (но противоположное по знаку) изменение энергии I_3 и энтальпии атомизации (см. рис. 9.2, *а*, *б*).

Сходным образом изменяются и некоторые свойства простейших соединений (фторидов, оксидов). Например, на графике зависимости энергии Гиббса образования трифторидов лантаноидов от температуры проявляются два четких максимума: для европия и иттербия.

Уникальны магнитные свойства $4f$-элементов: большинство из них (за исключением иттербия и лютеция, имеющих заполненный f-подуровень) при комнатной температуре обладают парамагнетизмом. Для некоторых элементов иттриевой подгруппы (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) при понижении температуры происходит переход в ферромагнитное состояние. Например, гадолиний становится ферромагнетиком при температуре 20 °С, т.е. фактически уже при комнатной температуре, а тербий при температуре –51 °С.

Некоторые лантаноиды обладают уникальной способностью сохранять ферромагнитные свойства и при более высоких температурах, чем точка Нееля, но только под действием внешнего магнитного поля. Это явление получило название *метамагнетизм.*

Наиболее сильно ферромагнитные свойства выражены не у собственно лантаноидов, а у твердых растворов на их основе и интерметаллидов, в которых присутствует другой ферромагнитный металл. Примером такого соединения является $SmCo_5$. На основе этого и подобных ему сплавов в настоящее время изготовлены наиболее мощные постоянные магниты. Интерметаллиды на основе РЗЭ, например $LaNi_5$, способны поглощать значительное количество водорода, благодаря чему находят применение в никельметаллгидридных ак-

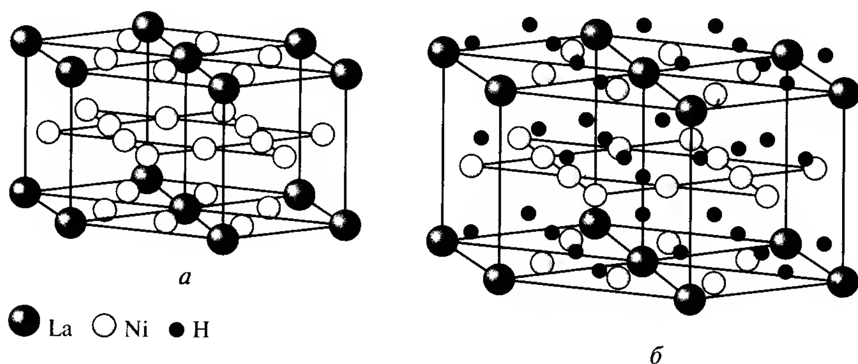


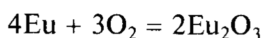
Рис. 9.10. Интерметаллид $LaNi_5$ (*а*) и продукт его гидрирования $LaNi_5H_7$ (*б*)

кумуляторах (см. т. 2, с. 16). При поглощении водорода, атомы которого занимают пустоты между гексагональными слоями элементарной ячейки интерметаллида, ее объем возрастает на 25 % (рис. 9.10).

9.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В форме простых веществ редкоземельные элементы легко вступают в химические реакции: согласно значениям $E°$ большинство из них по химической активности близки магнию ($E°(La^{3+}/La^0) = -2,37$ В, $E°(Lu^{3+}/Lu^0) = -2,30$ В, $E°(Mg^{2+}/Mg) = -2,36$ В), но менее активны, чем кальций. Для предотвращения окисления кислородом и влагой воздуха многие лантаноиды хранят под керосином, как щелочные и щелочноземельные металлы.

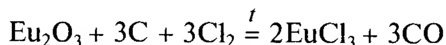
При повышенной температуре РЗЭ легко окисляются, образуя оксиды Ln_2O_3, например:



$$4Eu + 3O_2 = 2Eu_2O_3$$

Однако есть исключения. Так, церий образует диоксид CeO_2, а тербий и празеодим — сложные оксидные фазы Pr_6O_{11} ($PrO_{1,83}$) и Tb_4O_7 ($TbO_{1,75}$), в которых часть атомов находится в степени окисления (+4). Иттрий благодаря прочной оксидной пленке не окисляется кислородом воздуха вплоть до 1 000 °С.

При сплавлении с серой образуются сульфиды Ln_2S_3, а при взаимодействии с галогенами — тригалогениды LnX_3. Последние можно получить также хлорированием в присутствии восстановителя, например:

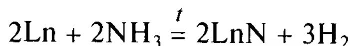


$$Eu_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \stackrel{t}{=} 2EuCl_3 + 3CO$$

В качестве побочного образуется оксохлорид EuOCl.

Реакция редкоземельных элементов с водородом протекает с выделением теплоты, но для ее инициирования требуется нагревание до 400 °С. Образующиеся при этом серые порошки гидридов MH_2 и MH_3 часто представляют собой нестехиометрические соединения, выдерживающие нагревание до 900 °С.

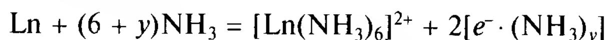
Нитриды лантаноидов синтезируют, пропуская аммиак над расплавленным металлом:



$$2Ln + 2NH_3 \stackrel{t}{=} 2LnN + 3H_2$$

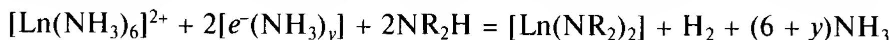
а фосфиды LnP и карбиды Ln_2C_3 — взаимодействием простых веществ.

Подобно щелочным металлам европий и иттербий уже при обычном давлении растворяются в жидком аммиаке, образуя синие растворы, содержащие сольватированные электроны:



$$Ln + (6 + y)NH_3 = [Ln(NH_3)_6]^{2+} + 2[e^- \cdot (NH_3)_y]$$

При нагревании они разлагаются, превращаясь в амиды. Добавление в такой раствор вторичного амина позволяет получать замещенные амиды*:



$$[Ln(NH_3)_6]^{2+} + 2[e^-(NH_3)_y] + 2NR_2H = [Ln(NR_2)_2] + H_2 + (6 + y)NH_3$$

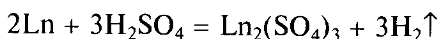
* *Quitmann C. C., Muller-Buschbaum K.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. — V. 43. — P. 5994.

Высокая энергия кристаллической решетки и необычайно низкое значение энтальпии образования оксидов обусловливают использование лантана и других редкоземельных металлов в качестве восстановителей в металлотермии:



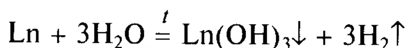
$$3Cs_2CO_3 + 2La \overset{t}{=} La_2O_3 + 6Cs\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

Редкоземельные металлы легко вытесняют водород из разбавленных кислот:



$$2Ln + 3H_2SO_4 = Ln_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

(в плавиковой и фосфорной кислотах металлы покрываются защитной пленкой нерастворимых солей), а при нагревании — и из воды:



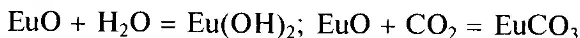
$$Ln + 3H_2O \overset{t}{=} Ln(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$$

С щелочами лантаноиды не взаимодействуют.

9.5. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

На примере оксидов и других бинарных соединений можно наблюдать усиление кислотных и ослабление осно́вных свойств при увеличении радиуса катиона. Наиболее сильно эта тенденция проявляется при изменении степени окисления, т.е. при переходе от EuO к Eu_2O_3, от Ce_2O_3 к CeO_2. Плавное уменьшение ионных радиусов при движении по ряду 4*f*-элементов также проявляется в ослаблении осно́вных свойств оксидов, которое выражается в повышении их устойчивости к пара́м воды и углекислому газу при хранении на воздухе.

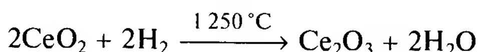
Оксиды РЗЭ. Среди низших оксидов РЗЭ наиболее устойчив оксид европия EuO, образующийся в виде фиолетово-черного порошка при восстановлении оксида европия(III) металлическим европием, его гидридом EuH_2 или оксохлорида EuOCl гидридом лития. Это вещество по свойствам напоминает оксиды щелочноземельных металлов — оно жадно поглощает из воздуха водяные пары и углекислый газ:



$$EuO + H_2O = Eu(OH)_2;\ EuO + CO_2 = EuCO_3$$

Оксид европия(II) с кислотами дает соли, с щелочами не реагирует.

Все РЗЭ образуют устойчивые оксиды в степени окисления +3. Они представляют собой тугоплавкие кристаллические порошки, медленно поглощающие углекислый газ и пары́ воды. Оксиды большинства элементов получают прокаливанием на воздухе гидроксидов, карбонатов, нитратов, оксалатов при температуре 800—1 000 °С. Гидроксиды и соли церия(III) в этих условиях окисляются кислородом воздуха до диоксида CeO_2, а аналогичные соединения празеодима и тербия — до смешанных оксидов(III, IV). Синтез оксидов этих элементов в степени окисления +3 проводят восстановлением высших оксидов водородом или разложением карбонатов в восстановительной атмосфере:



$$2CeO_2 + 2H_2 \xrightarrow{1\,250\,^\circ C} Ce_2O_3 + 2H_2O$$

Оксиды редкоземельных элементов во многом напоминают оксид магния: они плохо растворимы в воде, но легко переходят в раствор под действием соляной и азотной кислот, с щелочами не взаимодействуют.

Смешанные оксиды редкоземельных элементов, стронция, бария и меди активно изучались со второй половины 1980-х гг., так как некоторые из этих соединений, например $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, являются высокотемпературными сверхпроводниками (см. с. 226—229).

При повышении степени окисления от +3 до +4 осно́вные свойства оксидов сменяются амфотерными. Диоксиды известны лишь для некоторых РЗЭ, из них наиболее устойчив оксид церия(IV) CeO_2. Он представляет собой бледно-желтый порошок со структурой типа флюорита, не растворимый в воде и растворах кислот*. При нагревании с небольшим избытком концентрированной серной кислоты его удается перевести в сульфат церия(IV). Длительное кипячение диоксида с большим количеством концентрированной серной кислоты приводит к восстановлению церия(IV) до $Ce_2(SO_4)_3$ и выделению кислорода. Реакция с соляной кислотой становится возможной в присутствии восстановителя (KI, $FeSO_4$), в таком случае образуются соли церия(III):

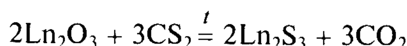


$$2CeO_2 + 8HCl + 2KI = 2KCl + 2CeCl_3 + I_2 + 4H_2O$$

Сплавление оксида церия(IV) с щелочами или оксидами щелочных металлов позволяет получать цераты(IV), например Na_2CeO_3.

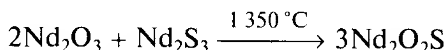
Среди диоксидов других РЗЭ известны лишь PrO_2 и TbO_2. Их удается выделить кипячением смешанного оксида Tb_4O_7 или Pr_6O_{11} с кислотой, пользуясь тем, что Ln(IV) медленнее переходит в раствор, чем Ln(III). Тем не менее получение стехиометрического продукта представляет значительные трудности; имеются данные, что равновесное давление кислорода над PrO_2 составляет 0,2 атм, а над TbO_2 — 1 000 атм. Реально образующиеся фазы имеют сложный состав: Tb_7O_{12}, $Tb_{11}O_{20}$**.

Сульфиды РЗЭ. Сульфиды лантаноидов обычно получают высокотемпературным взаимодействием оксида металла с сероводородом*** или пара́ми сероуглерода:



$$2Ln_2O_3 + 3CS_2 \overset{t}{=} 2Ln_2S_3 + 3CO_2$$

В воде и даже при хранении на влажном воздухе эти соединения легко гидролизуются. Известны также моносульфиды LnS со структурой NaCl. Синтез оксосульфидов Ln_2O_2S, используемых в качестве люминесцентных материалов, осуществляют спеканием оксидов и сульфидов:



$$2Nd_2O_3 + Nd_2S_3 \xrightarrow{1\,350\,°C} 3Nd_2O_2S$$

Оксид часто заменяют оксалатом.

---

* При нагревании диоксид церия приобретает темно-оранжевый цвет, при охлаждении окраска восстанавливается.

** *Zhang J., von Drele R.B., Eyring L.* // J. Solid State Chem. — 1993. — V. 104. — P. 21; *Eyring L.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1996. — Bd. 622. — S. 465.

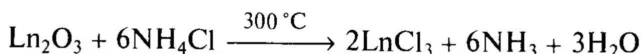
*** Реакцию проводят в присутствии угля, в противном случае образуется оксосульфид. Можно заменить оксид на безводный хлорид; реакцию проводят при температуре 1 100 °С.

Галогениды РЗЭ. Среди галогенидов РЗЭ наибольшее значение имеют трифториды и трихлориды. Фториды LnF_3 мало растворимы в воде, поэтому их получают в виде студенистых осадков гидратов по реакциям обмена, действуя на соль РЗЭ раствором, содержащим фторид-ионы. В отличие от фторидов алюминия и бериллия они растворимы даже в азотной кислоте, особенно легко — при добавлении борной кислоты, связывающей фторид-ионы в тетрафтороборат. Обезвоженные фториды — важный полупродукт для получения особо чистых лантаноидов методом металлотермии.

Хлориды $LnCl_3$ кристаллизуются из водных растворов в виде гекса- или гептагидратов, которые при нагревании гидролизуются до оксосолей LnOCl.

Гексагидрат хлорида церия(III) $CeCl_3 \cdot 6H_2O$, имеющий строение $[CeCl_2(H_2O)_6]^+Cl^-$, при температуре 100 °C превращается в тригидрат, при 115 °C — в дигидрат, при 130 °C — в моногидрат, при 160 °C — в безводный трихлорид*. Комплексные хлориды обычно получают в неводных средах, например в расплаве хлорида натрия: $ErCl_3 + NaCl = NaErCl_4$. В структуре этого вещества содержатся цепи из октаэдров $[ErCl_6]$, соединенных общими ребрами**. Гидрат $Rb_3LaCl_6 \cdot 2H_2O$ состоит из тримеров $[La_3Cl_{12}(H_2O)_6]^3$, ионов Cl^- и Rb^+.

Безводные хлориды получают хлорированием металлов газообразным хлороводородом, нагреванием кристаллогидрата в токе хлороводорода или в смеси с хлоридом аммония:



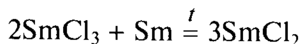
$$Ln_2O_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{300\,°C} 2LnCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

при разложении сольвата с метанолом, образующегося при гидрохлорировании металла в спиртовом растворе, а также при использовании хлористого тионила в качестве дегидратирующего агента***. При необходимости получения очень чистого продукта реакцию проводят в молибденовой посуде, так как образующиеся трихлориды вступают в реакцию со стеклом и кварцем, выделяя из них тетрахлорид кремния и превращаясь в оксосоль LnOCl.

Безводные хлориды РЗЭ представляют собой кристаллическую массу, подобно безводному хлориду алюминия расплывающуюся на воздухе, но в отличие от него гораздо менее подверженную гидролизу. Действием на них щелочи могут быть выделены гидроксосоли, например $La(OH)_2Cl$.

Дигалогениды (хлориды, бромиды и иодиды) известны для неодима, самария, европия, диспрозия, тулия и иттербия. Общим методом их синтеза является восстановление тригалогенидов цинком или редкоземельным металлом. В ряду Cl—Br—I устойчивость тригалогенидов понижается, поэтому некоторые дииодиды можно получить термолизом иодидов РЗЭ(III). Описаны также смешанные галогениды Ln_5Cl_{11} (Ln = Sm, Gd, Ho) с искаженной структурой флюорита.

Дигалогениды LnX_2 получают восстановлением тригалогенидов:



$$2SmCl_3 + Sm \overset{t}{=} 3SmCl_2$$

Они имеют ионную кристаллическую решетку и напоминают галогениды щелочноземельных элементов, но в отличие от них являются сильными восстановителями,

---

* *Reuter G., Fink H., Seifert H. J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1994. — Bd. 620. — S. 665.

** *Wickleder M. S., Meyer G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1995. — Bd. 621. — S. 546.

*** *Dell'Amico D. B.* // Inorg. Chim. Acta. — 1995. — V. 240. — P. 1.

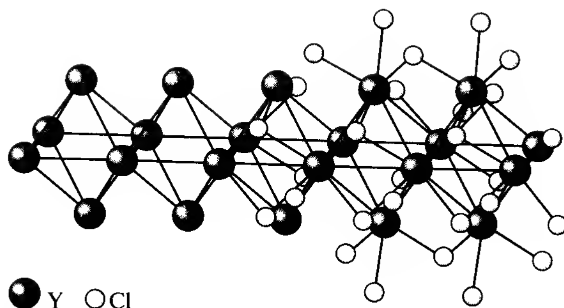


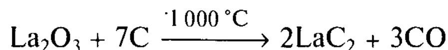
Рис. 9.11. Строение Y_2Cl_3 (атомы хлора показаны лишь на правой части рисунка)

выделяя из воды водород. В водных растворах наиболее устойчивы соединения европия(II). Интересно, что дииодиды лантана, церия и празеодима характеризуются металлическим блеском, обладают металлической проводимостью, что предполагает наличие в них атомов РЗЭ в степени окисления +3 и свободных электронов: $Ln^{3+}(I^-)_2e^-$.

Необычайно разнообразна химия низших галогенидов, в которых на один атом редкоземельного элемента приходится менее двух атомов галогена. Многие из этих соединений содержат октаэдрические кластеры M_6X_{12}: либо изолированные (M_7I_{12}, M = La, Pr, Tb), либо соединенные общими ребрами в цепи (M_2Cl_3, M = Y, Gd, Tb, Er, Lu; рис. 9.11)*[1]. В монохлоридах MCl и монобромидах MBr октаэдры M_6X_{12} образуют слои, между которыми могут располагаться атомы водорода ($LnXH_m$)*[2]. Для лантана получен также моноиодид LaI со структурой арсенида никеля*[3].

Среди тетрагалогенидов надежно известны лишь фториды церия CeF_4, празеодима PrF_4 и тербия TbF_4 — белые кристаллические вещества, образующиеся при окислении трифторидов фтором при комнатной температуре*[4]. Из них наиболее устойчив высший фторид церия, разлагающийся на трифторид и фтор лишь при температуре 400 °C. Благодаря прочной кристаллической решетке он инертен по отношению к воде и растворам кислот. Водород восстанавливает его до CeF_3 при температуре 200 °C. Описан также $Tb^{+3}Tb^{+4}_3F_{15}$. Благодаря высокой устойчивости церия в степени окисления +4 тетрафторид в форме моногидрата $CeF_4 \cdot H_2O$ может быть получен при действии фторидов щелочных металлов на раствор сульфата церия(IV).

Карбиды и нитриды РЗЭ. Лантан образует два карбида LaC_2 и La_2C_3, оба тугоплавкие вещества, содержащие ацетиленид-ионы C_2^{2-} (рис. 9.12). Их получают нагреванием смеси оксида с углем:



$$La_2O_3 + 7C \xrightarrow{1000\,°C} 2LaC_2 + 3CO$$

Карбиды LaC_2, La_2C_3 подобно карбиду кальция содержат ионы C_2^{2-}, однако в отличие от него обладают металлическими свойствами, водой разлагаются с выделением смеси газов: ацетилена, этилена, водорода и алканов. Для тяжелых РЗЭ известны карбиды Ln_3C.

---

*[1] *Mattaush H. J., Hendricks J. B., Eger R.* // Inorg. Chem. — 1980. — V. 19. — P. 2128.

*[2] *Simon A.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1988. — V. 27. — P. 159.

*[3] *Martin J. D., Corbett J. D.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1995. — Bd. 34. — S. 233.

*[4] Тетрафторид празеодима получают в две стадии: 1) фторирование смеси PrF_3 и NaF фтором; 2) обработка образующегося гексафторопразеодимата(IV) $Na_2[PrF_6]$ жидким фтороводородом.

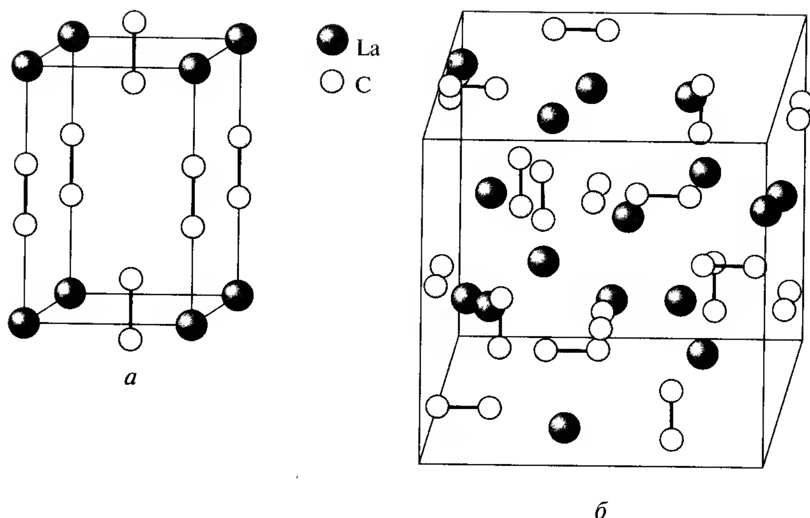
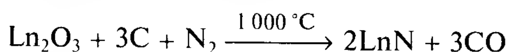


Рис. 9.12. Карбиды лантана:
а — LaC_2 (изоструктурен CaC_2); *б* — La_2C_3

Если восстановление оксидов РЗЭ углеродом проводить в атмосфере азота, образуются нитриды со структурой NaCl:



$$Ln_2O_3 + 3C + N_2 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} 2LnN + 3CO$$

Атом металла в этих соединениях имеет координационное число 6, что очень нетипично для РЗЭ цериевой подгруппы. На влажном воздухе соединения разлагаются, выделяя аммиак.

9.6. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В кислородных соединениях редкоземельные элементы устойчивы в степени окисления +3. Подобно другим соединениям с ионным типом связи в водных растворах они присутствуют в форме акваионов, имеющих высокие координационные числа — преимущественно девять. Так, предполагают, что ион La^{3+} в подкисленных водных растворах перхлората лантана находится в виде нонаакваионов $[La(H_2O)_9]^{3+}$, имеющих геометрию трехшапочной тригональной призмы (см. рис. 9.5, *б*).

Ионы такого строения обнаружены в кристаллах трифлата (трифторметилсульфоната) лантана $La(CF_3SO_3)_3 \cdot 9H_2O$, а также в соединениях других лантаноидов начала 4*f*-ряда. В растворе в состав второй координационной сферы лантана(III) входит примерно 18 молекул воды. Из диметилсульфоксида (dmso) кристаллизуется трифлат $La(CF_3SO_3)_3 \cdot (8dmso)$. Это позволяет предположить, что координационное число La^{3+} в среде диметилсульфоксида равно восьми*. Для катионов иттрия и лантаноидов иттри-

* *Naslund J., Lindqvist-Reis P., Persson I.* // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 4006.

евой подгруппы, имеющих меньшие ионные радиусы по сравнению с элементами начала 4*f*-ряда, координационные числа в водных растворах понижаются до восьми.

При движении по 4*f*-ряду по мере уменьшения ионных радиусов возрастает поверхностная плотность заряда на катионе и, как следствие этого, возрастает энергия гидратации и устойчивость кристаллогидратов (рис. 9.13).

Если соли скандия, иттрия и лантана, ионы которых не содержат *d*- и *f*-электронов, бесцветны, то соединения и водные растворы солей многих лантаноидов окрашены. В первом приближении можно сказать, что окраска связана с числом неспаренных *f*-электронов. Поскольку число неспаренных *f*-электронов в ряду 4*f*-элементов сначала монотонно возрастает от 0 (La), достигая максимума (7 для Gd), затем монотонно убывает до 0 (Lu), окраска соответствующих акваионов, занимающих одинаковое положение в начале и в конце ряда и содержащих одинаковое число неспаренных электронов, со-

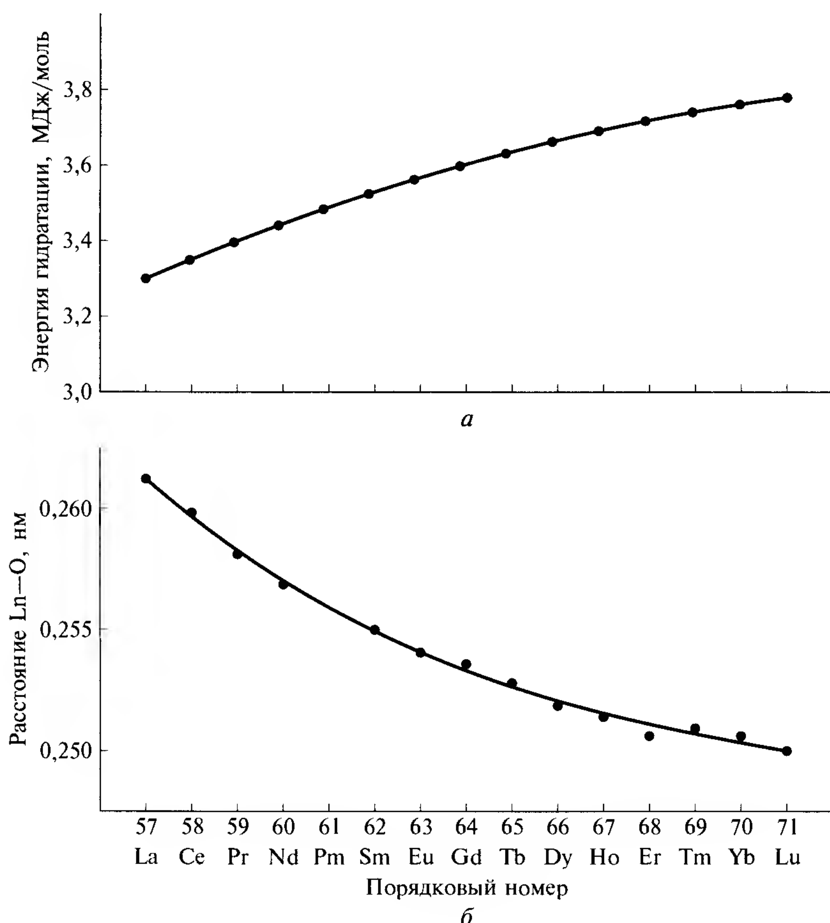


Рис. 9.13. Изменение энергии гидратации ионов Ln^{3+} (*а*) и расстояния Ln—O(H_2O) (*б*) в комплексе $[Ln(H_2O)_9](C_2H_5—O—SO_3)_3$ в ряду 4*f*-элементов

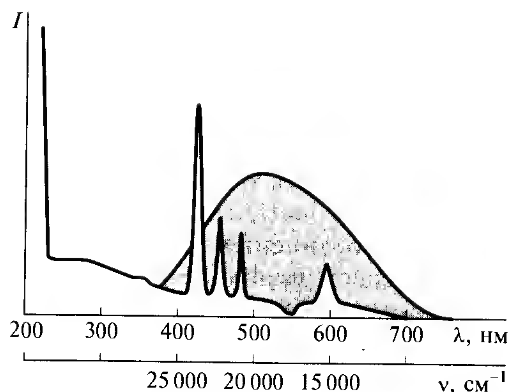


Рис. 9.14. Электронный спектр водного раствора перхлората празеодима. Для сравнения приведен типичный электронный спектр иона 3*d*-элемента — иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (показан темным)

впадает. Например, соли празеодима и тулия окрашены в зеленый цвет, соли эрбия и неодима розово-фиолетовые (см. табл. 9.1).

Окраска ионов лантаноидов объясняется *f*—*f*-переходами. Так как энергия расщепления *f*-орбиталей незначительна, их окраска менее интенсивна, чем солей 3*d*-элементов, и, кроме того, мало зависит от силы кристаллического поля, т.е. от природы лиганда. Полосы поглощения в электронных спектрах лантаноидов, вызванные *f*—*f*-переходами и обусловливающие окраску, очень узкие (рис. 9.14). Это означает, что поглощение в видимой области спектра избирательное, окраска по сравнению с солями 3*d*-элементов более сложная, как бы полученная путем смешивания на палитре разных красок.

Близкие значения ионных радиусов и устойчивость одинаковой степени окисления +3 делают свойства лантаноидов настолько сходными, что долгое время их не удавалось выделить в виде соединений индивидуальных элементов.

Гидроксиды РЗЭ. Гидроксиды $Ln(OH)_3$ выпадают в виде аморфных студенистых осадков при обработке водных растворов солей аммиаком, амином или щелочью (часто образующиеся осадки загрязнены основными солями). Они проявляют свойства оснований средней силы, подобных гидроксиду магния, что видно из приведенных значений констант основности (температура 25 °С):

Гидроксид	$La(OH)_3$	$Ba(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$NH_3 \cdot H_2O$
K_b	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Гидроксиды $Ln(OH)_3$ более сильные по сравнению с водным раствором аммиака, поэтому не могут быть количественно осаждены из водных растворов в присутствии солей аммония.

С ростом порядкового номера в 4*f*-ряду по мере уменьшения ионного радиуса основность гидроксидов, а также их растворимость в воде незначительно понижаются.

При хранении под слоем воды оксиды образуют оксооснования $LnO(OH) \cdot xH_2O$, которые при кипячении переходят в гидроксиды $Ln(OH)_3$. При проведении этой реакции в автоклаве в присутствии щелочи гидроксиды могут быть получены в кристаллическом виде. В них атом редкоземельного элемента находится в центре двухшапочной тригональной призмы, образованной мостиковыми OH-группами (рис. 9.15). Гидроксиды редкоземельных элементов в отличие от гидроксида скандия не являются амфотерными*[1]. Растворением их в кислотах получают соли.

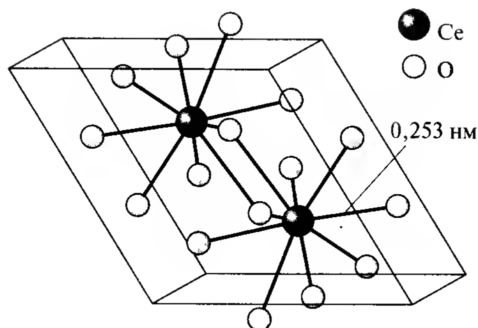


Рис. 9.15. Строение гидроксида церия $Ce(OH)_3$

Соли РЗЭ. Соли сильных кислот (сульфаты, нитраты, хлориды, перхлораты) хорошо растворимы в воде и их водные растворы лишь в незначительной степени гидролизованы (степень гидролиза возрастает с уменьшением ионного радиуса металла, т.е. в ряду La—Lu). Выделить же из водных растворов нитриты, цианиды или сульфиды лантаноидов не удается по причине необратимого гидролиза; синтез этих соединений осуществляют в неводных средах, например в тетрагидрофуране. Карбонаты, оксалаты, фосфаты и фториды в воде не растворимы.

Контролируемый гидролиз солей лантаноидов, усиливаемый постепенным добавлением к раствору солей (нитратов, иодидов) аминокислоты тирозина до pH 6—7, приводит к образованию полиядерных гидроксокомплексов*[2], например $[Er_6(\mu_6\text{-}O)(\mu_3\text{-}OH)_8(NO_3)_6(H_2O)_{12}]^{2+}$, $[Dy_{12}(\mu_3\text{-}OH)_{16}I_2]^{18+}$ (см. рис. 9.18, *б*).

Растворимость сульфатов многих лантаноидов уменьшается с ростом температуры, что свидетельствует о положительной энтальпии растворения. Так, сульфат лантана в безводном состоянии легко растворяется в ледяной воде. При нагревании раствора до 30 °С почти весь лантан осаждается в виде малорастворимого нонагидрата $La_2(SO_4)_4 \cdot 9H_2O$, который при нагревании до 1 000 °С превращается в оксосоль $La_2O(SO_4)_2$. Дальнейшее повышение температуры до 1 500 °С приводит к образованию оксида.

Безводные средние сульфаты получают по обменной реакции сплавлением безводных хлоридов с сульфатом лития*[3]. Из растворов, содержащих сульфаты щелочных металлов, кристаллизуются двойные соли, например $Ln_2(SO_4)_4 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$. На различии растворимости этих солей в растворе сульфата натрия основано разделение металлов цериевой (мало растворимы двойные соли) и иттриевой (двойные соли хорошо растворимы) подгрупп. Из сернокислой среды выделяются кислые соли состава $Ln(HSO_4)_3$*[4]. Известны также комплексные кислоты, например $(H_3O)Ce(SO_4)_2(H_2O)$.

Нитраты РЗЭ выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов (рис. 9.16, *а*), которые при нагревании превращаются в гидроксо- и оксосоли. Термическая устойчи-

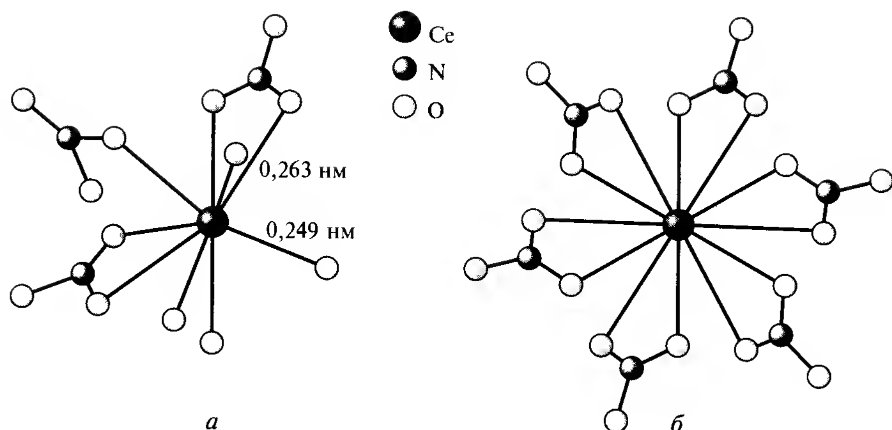
---

*[1] За исключением гидроксидов элементов конца 4*f*-ряда, которые в концентрированных щелочах дают гидроксокомплексы, например $[Yb(OH)_7]^{4-}$.

*[2] *Wang R., Selby H.D., Liu H. et al.* // Inorg. Chem. — 2002. — V. 41. — P. 278.

*[3] *Wickleder M.S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2000. — Bd. 626. — S. 1468.

*[4] *Wickleder M.S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1998. — Bd. 624. — S. 1583.



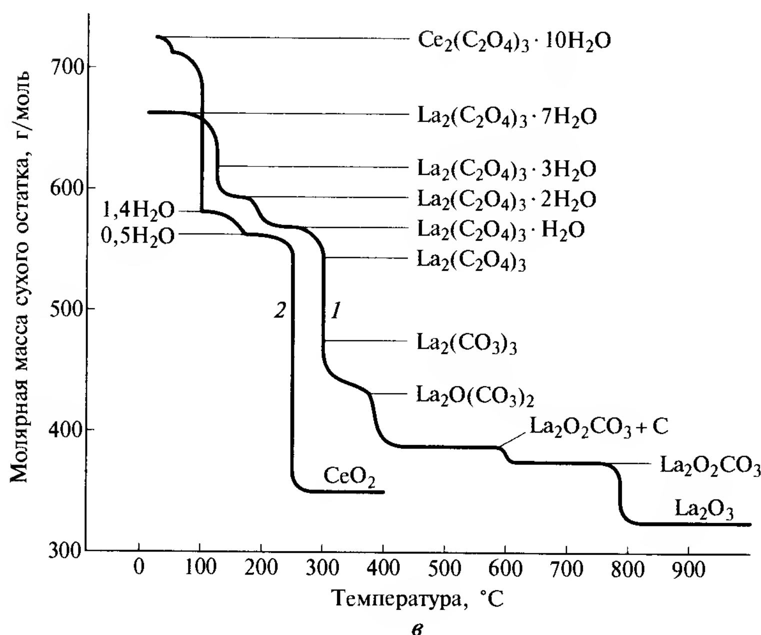
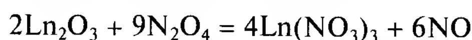


Рис. 9.16. Соли РЗЭ:

а, *б* — строение нитрата $Ce(NO_3)_3(H_2O)_4$ (*а*) и нитратного комплекса $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ (*б*) церия; *в* — кривые термического разложения оксалатов $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ (*1*), $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (*2*) на воздухе

вость солей понижается при движении по 4*f*-ряду. Безводные нитраты получают взаимодействием РЗЭ или их оксидов с диоксидом азота:

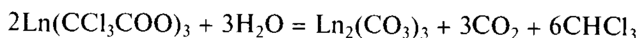


$$2Ln_2O_3 + 9N_2O_4 = 4Ln(NO_3)_3 + 6NO$$

В азотнокислых растворах при концентрации HNO_3 выше 6 моль/л преобладают нитратные комплексы, например $[Ln(NO_3)_6]^{3-}$ (рис. 9.16, *б*). Такие анионы входят в состав некоторых двойных солей, кристаллизующихся из растворов, например $[Mg(H_2O)_6]_3[La(NO_3)_6]_2 \cdot 6H_2O$. Увеличение растворимости этих солей в 4*f*-ряду также используют для разделения РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы.

При добавлении ортофосфата или гидроортофосфата натрия к растворам солей РЗЭ выпадают осадки гидратированных средних фосфатов $LnPO_4$. При нагревании они обезвоживаются, становясь химически инертными. Известны также разнообразные метафосфаты, в том числе циклические три- и гексафосфаты. Получены фосфиты РЗЭ $Ln_2(HPO_3)_3$ и $LnH(HPO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

При взаимодействии солей РЗЭ с раствором карбоната или гидрокарбоната натрия в средах, близких к нейтральным, образуется осадок средней соли $Ln_2(CO_3)_3$, хотя и загрязненной примесью осно́вного карбоната $Ln(OH)CO_3$, синтез которого проводят при $pH > 12$. Лучшим способом получения средних солей служит гидролиз трихлорацетатов:



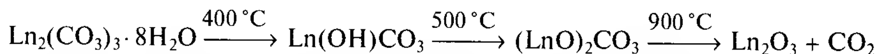
$$2Ln(CCl_3COO)_3 + 3H_2O = Ln_2(CO_3)_3 + 3CO_2 + 6CHCl_3$$

Как средние, так и осно́вные карбонаты лишь незначительно переходят в раствор в избытке осадителя, зато они растворимы в разбавленных кислотах:



$$Ln_2(CO_3)_3 + 6H^+ = 2Ln^{3+} + 3CO_2 + 3H_2O$$

при нагревании разлагаются ступенчато с образованием оксида в качестве конечного продукта:

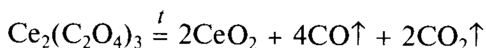


$$Ln_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O \xrightarrow{400\,^\circ C} Ln(OH)CO_3 \xrightarrow{500\,^\circ C} (LnO)_2CO_3 \xrightarrow{900\,^\circ C} Ln_2O_3 + CO_2$$

При добавлении к растворам солей РЗЭ щавелевой кислоты или оксалата аммония выделяются кристаллические осадки оксалатов $Ln_2(C_2O_4)_3$, не растворимые в избытке осадителя, но разлагающиеся кислотами. С оксалатами щелочных металлов и аммония РЗЭ образуют комплексы.

При прокаливании оксалаты РЗЭ переходят в оксиды (рис. 9.16, *в*). Спекание оксидов Ln_2O_3 и SiO_2 приводит к моно- Ln_2SiO_5 и дисиликатам $Ln_2Si_2O_7$. По реакциям обмена из водных растворов могут быть выделены двойные гидроксосоли, например $Na_2La(SiO_4)OH$ и $Na_2Ce[Si_6O_{14}](OH) \cdot nH_2O$ (минерал сажинит).

Разложение солей церия(III) и кислородсодержащих кислот приводит, как правило, к диоксиду:



$$Ce_2(C_2O_4)_3 \overset{t}{=} 2CeO_2 + 4CO\uparrow + 2CO_2\uparrow$$

Комплексные соединения РЗЭ. В комплексных соединениях лантаноидов также реализуется преимущественно ионный тип связи. Этим обусловлена, с одной стороны, их лабильность, а с другой — изменение устойчивости, которое не соответствует спектрохимическому ряду, построенному согласно теории кристаллического поля. Так, устойчивость комплексов лантаноидов возрастает в ряду Cl^- — H_2O — OH^- — F^-. Согласно критерию Пирсона ионы Ln^{3+} относят к жестким кислотам. Следовательно, комплексы с азотдонорными лигандами должны быть менее устойчивыми, чем с кислороддонорными. Действительно, аммиакаты 4*f*-элементов в водных растворах не существуют и мгновенно превращаются в аквакомплексы.

Для синтеза аммиакатов лантаноидов пропускают ток аммиака над безводным галогенидом лантаноида. Одна молекула $LnCl_3$ может присоединить до восьми молекул аммиака. При нагревании эти соединения легко отщепляют аммиак, а в воде нацело гидролизуются. Интересно, что нестойки к гидролизу и комплексы с другими аминами, даже хелатирующими (как этилендиамин).

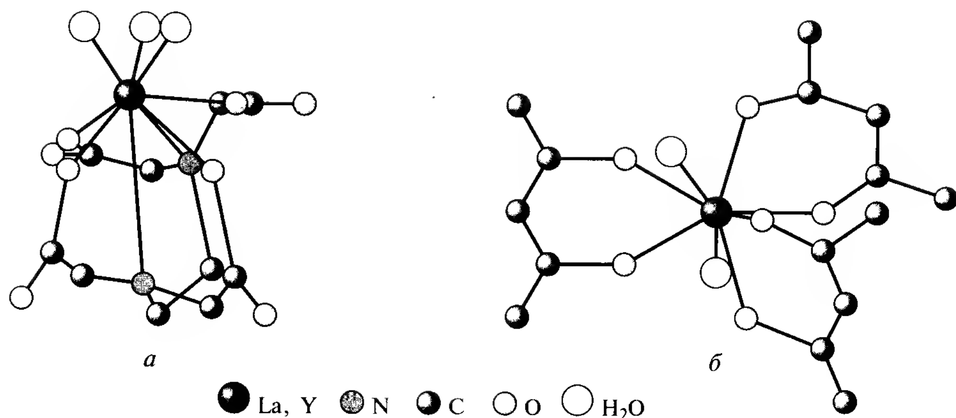
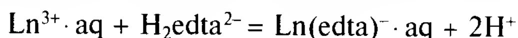


Рис. 9.17. Строение:

а — аниона в комплексе $K[La(edta)(H_2O)_3]\cdot5H_2O$; *б* — ацетилацетоната иттрия $Y(acac)_3(H_2O)_2$ (атомы водорода не показаны)

Лантаноиды, наоборот, образуют устойчивые комплексы с хелатирующими кислороддонорными лигандами. Так, не растворимые в воде карбонаты и оксалаты лантаноидов при избытке карбонат- или оксалат-ионов способны переходить в раствор благодаря образованию анионных комплексов, например $[Nd(C_2O_4)_3(H_2O)_2]^{3-}$, $[Er(CO_3)_3(H_2O)_2]^{3-}$. Отметим еще два практически важных класса хелатных соединений. К ним относятся дикетонаты и комплексонаты — комплексы с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами), например с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H_4edta). Многие из этих соединений (рис. 9.17) ионные и, как правило, хорошо растворимы в воде.

Для простых веществ, а также простейших бинарных соединений наблюдается немонотонная зависимость ряда свойств (температуры плавления и кипения, плотности, энергии атомизации и т.д.) от порядкового номера лантаноида. Чем сложнее становится соединение, тем менее заметны эти тенденции и тем более сглаженный вид приобретает кривая. Например, если на графике зависимости энтальпии образования трихлоридов от порядкового номера элемента заметны два четких максимума: для европия и лютеция, то изменение энтальпии образо́вания комплексов с лигандом $edta^{4-}$ по реакции



$$Ln^{3+}\cdot aq + H_2edta^{2-} = Ln(edta)^{-}\cdot aq + 2H^{+}$$

имеет линейный характер (см. далее рис. 9.20).

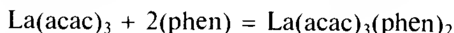
Наряду с комплексонатами интерес вызывают комплексы лантаноидов с β-дикетонами — β-дикетонаты, например $Ln(acac)_3$. Многие из этих соединений обладают летучестью, что, на первый взгляд, противоречит их ионной природе. В действительности легкому переходу в газовую фазу способствует не ковалентный тип связи (он не реализуется в соединениях РЗЭ), а их молекулярное строение и слабое межмолекулярное взаимодействие*.

* Связи в соединениях РЗЭ преимущественно ионные, лишь с небольшой долей ковалентности. Ковалентный вклад в образование связи Ln—O обусловлен преимущественно участием вакантных 5*d*-орбиталей Ln во взаимодействии с заполненными орбиталями лиганда; он возрастает в ряду La—Lu.

Дикетонаты лантаноидов синтезируют по обменной реакции между солью металла и натриевым производным β-дикетона, которое готовят *in situ*, смешивая дикетон со спиртовым раствором гидроксида натрия. Иногда вместо щелочи используют аммиак или амин. Из водных растворов дикетонаты РЗЭ кристаллизуются в виде моно- или дигидратов. Молекулы воды в них могут быть замещены на другие нейтральные лиганды, например бипиридил или фенантролин. При нагревании в вакууме дикетонаты обезвоживаются и сублимируются.

При избытке основания могут быть получены полиядерные оксо-, гидроксодикетонаты, которые можно рассматривать как продукты гидролиза *трис*-комплексов*: $[Ln_9(\mu_4\text{-}O)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(bzac)_{16}]^-[HN(CH_2CH_3)_3]^+$ (где Hbzac—бензоилацетон) и $Er_8O(OH)_{12}(thd)_{10}$ (где Hthd — 2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5).

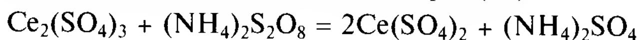
Как показывают квантово-механические расчеты, образование комплексов с нейтральными лигандами, например:


$$La(acac)_3 + 2(phen) = La(acac)_3(phen)_2$$

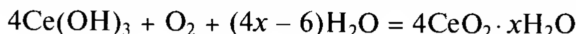
является результатом взаимодействия вакантной 6*s*-орбитали Ln^{3+} и заполненной молекулярной орбитали донорного атома лиганда. Чем меньше энергетический зазор между этими орбиталями, тем прочнее разнолигандный комплекс. Энергия 6*s*-орбиталей возрастает от La к Lu, поэтому комплексы тяжелых РЗЭ с высокими координационными числами, например $Lu(acac)_3(phen)_2$, оказываются неустойчивыми. Для повышения их устойчивости необходимо понизить энергию орбиталей введением в дикетонаты акцепторных заместителей (например, комплекс $Lu(tfa)_3(phen)_2$, где Htfa — 1,1,1-трифторацетилацетон, устойчив)**. Помимо дикетонатов РЗЭ летучестью обладают также карбоксилаты, содержащие разветвленный углеводородный радикал, например 2,2-диметилпропионаты (пивалаты).

Соединения элементов в степени окисления +4

Степень окисления +4 наиболее устойчива в соединениях церия — первого представителя семейства лантаноидов. При действии на соли церия(III) персульфатом аммония в сернокислой среде, диоксидом свинца в азотнокислом растворе, висмутатом натрия и другими окислителями раствор окрашивается в желтый цвет, свойственный соединениям церия(IV):


$$Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S_2O_8 = 2Ce(SO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Легче всего окисление протекает в щелочной среде: гидроксид церия(III) на воздухе медленно превращается в желтый гидроксид $CeO_2 \cdot xH_2O$:


$$4Ce(OH)_3 + O_2 + (4x - 6)H_2O = 4CeO_2 \cdot xH_2O$$

Процесс можно ускорить добавлением хлорной (бромной) воды, раствора гипохлорита.

При окислении гидроксида церия(III) пероксидом водорода образуется красновато-бурый осадок пероксосоединения:


$$2Ce(OH)_3 + 3H_2O_2 = 2Ce(OH)_3(OOH)\downarrow + 2H_2O$$

Эта реакция служит для качественного определения ионов церия.

---

* *Xu G., Wang Zh.-M., He Zh., et al.* // Inorg. Chem. — 2002. — V. 41. — P. 6802.

** *Рогачев А. Ю.* Закономерности образования разнолигандных комплексов на основе β-дикетонатов лантаноидов и нейтральных лигандов. — Дис. ... канд. хим. наук. — М.: МГУ, — 2005.

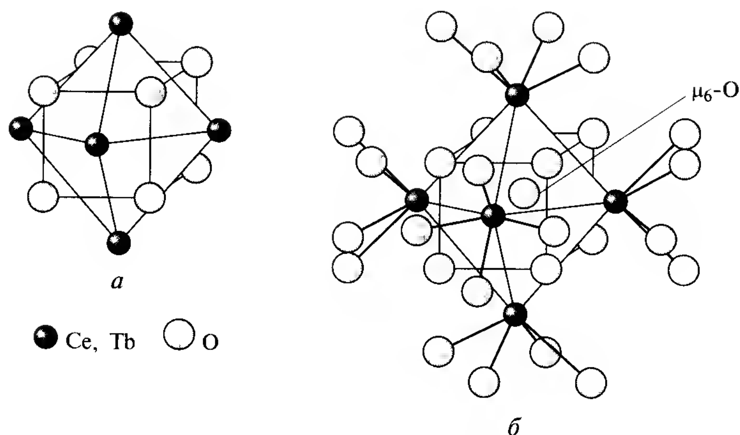


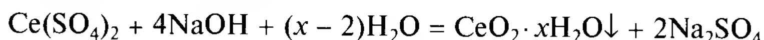
Рис. 9.18. Продукты гидролиза акваионов РЗЭ:
а — $[Ce_6O_4(OH)_4]^{12+}$; *б* — $[Tb_6(\mu_6\text{-}O)(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_{24}]^{8+}$

Точный состав и строение осадка $Ce(OH)_3(OOH)$ неизвестны. При кипячении раствора осадок разлагается, превращаясь в гидратированный диоксид церия.

Описаны карбонатные пероксокомплексы церия(IV)* $[Ce(CO_3)_3(O_2)(H_2O)_6]^{4-}$ и $[(CO_3)_3Ce(\eta_2\text{-}O_2)_2Ce(CO_3)_3]^{8-}$.

В отличие от соединений лантаноидов(III) соли церия(IV) более легко подвержены гидролизу, который сопровождается поликонденсацией. Так, в растворе сульфата церия(IV) присутствуют ионы $[Ce_2(OH)_4]^{4+}$, $[Ce_2(OH)_3]^{5+}$ и, наконец, выделенный в кристаллическом виде $[Ce_6O_4(OH)_4]^{12+}$. Данная частица представляет собой октаэдр, в вершинах которого находятся атомы церия, а над каждой из 8 граней — атом кислорода либо гидроксогруппа (рис. 9.18, *а*). Предполагают, что ионы $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$ устойчивы лишь в концентрированных растворах хлорной кислоты.

Соединения церия(IV) сходны с соединениями 3*d*-элементов (железо(III)) по окислительной способности и кислотно-осно́вным свойствам. Как и в случае *d*-металлов, с ростом степени окисления лантаноидов наблюдается усиление кислотных свойств гидроксидов и их окислительной способности. Так, является амфотерным гидроксид церия(IV), образующийся в виде светло-желтого осадка переменного состава при подщелачивании водных растворов соединений церия(IV) по реакции



$$Ce(SO_4)_2 + 4NaOH + (x-2)H_2O = CeO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 2Na_2SO_4$$

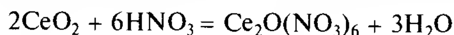
Взаимодействием диоксида церия с концентрированной серной кислотой получают сульфат $Ce(SO_4)_2$, кристаллизующийся из водных растворов в виде желтых ромбических кристаллов октагидрата $Ce(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$. В этом соединении (как и в сульфатах актиноидов(IV)); см. рис. 10.22, *б*) четыре молекулы воды внешнесферные: $[Ce(SO_4)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$. Соль легко гидролизуется, превращаясь в осно́вные сульфаты состава $Ce_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$, $CeOSO_4(H_2O)$,

---

* *Бутман Л.А., Сокол В.И., Порай-Кошиц М.А.* // Коорд. химия. — 1976. — Т. 2. — С. 265; *Barnes J.C., Blyth C.S.* // Inorg. Chim. Acta. — 1985. — V. 110. — P. 133.

$Ce_6(SO_4)_6O_4(OH)_4$. В безводном сульфате $Ce(SO_4)_2$ атомы церия связаны в трехмерный каркас η_4-мостиковыми сульфатными группами.

Нитрат $Ce(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ существует лишь при низких температурах, легко гидролизуясь в собственной кристаллизационной воде до оксосоли. Именно это соединение образуется при растворении диоксида церия в концентрированной азотной кислоте*:

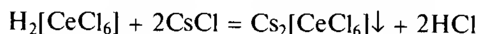


$$2CeO_2 + 6HNO_3 = Ce_2O(NO_3)_6 + 3H_2O$$

В избытке кислоты возникает оранжевая окраска, обусловленная присутствием комплексных анионов $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ (см. рис. 9.16, *б*), которые легко кристаллизуются в форме двойного нитрата $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ при добавлении ионов аммония. Хлорид церия(IV) неизвестен, хотя при пропускании хлора через раствор хлорида церия(III) в соляной кислоте образуется темно-красный раствор, содержащий комплексную кислоту. Довольно легко осадить ее соли:



$$2CeCl_3 + Cl_2 + 4HCl = 2H_2[CeCl_6]$$

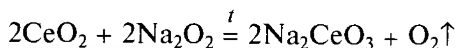


$$H_2[CeCl_6] + 2CsCl = Cs_2[CeCl_6]\downarrow + 2HCl$$

Карбонат и фосфат церия(IV) известны лишь в виде комплексных или двойных солей, например $Na_6[Ce(CO_3)_5]$, $Ca_{19}Ce(PO_4)_{14}$.

Церий(IV) является лучшим комплексообразователем, чем церий(III). При действии на растворы солей церия(IV) щавелевой кислотой выпадает желтый осадок оксалата $Ce(C_2O_4)_2$, который растворяется в избытке щавелевой кислоты, переходя в оксалатный комплекс. При кипячении желтый раствор, содержащий *трис*-(оксалато)церат(IV)-ионы, мутнеет, переходя с выделением углекислого газа в белый осадок оксалата церия(III). Церий(IV) входит в состав гетерополисоединений, например $(NH_4)_2H_6[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 12H_2O$.

Спеканием диоксида церия с оксидами или пероксидами щелочных металлов удается получить цераты(IV):



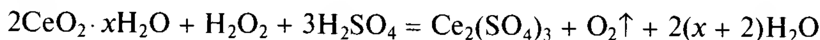
$$2CeO_2 + 2Na_2O_2 \overset{t}{=} 2Na_2CeO_3 + O_2\uparrow$$

При взаимодействии с раствором иодида калия, сернистым газом, этанолом соли церия(IV) проявляют окислительные свойства:



$$2Ce(SO_4)_2 + 2KI = Ce_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4$$

Согласно значениям стандартных электродных потенциалов ионы Ce^{4+} должны вытеснять кислород из воды, однако этого не происходит по кинетическим причинам. В то же время восстановление церия(IV) может быть осуществлено при обработке гидроксида церия подкисленным раствором пероксида водорода:



$$2CeO_2 \cdot xH_2O + H_2O_2 + 3H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 2(x + 2)H_2O$$

либо соляной кислотой**.

Соединения церия(IV) используют в органической химии в качестве окислителя, например для окисления толуола в бензальдегид, а также α-углеродного атома в карбонильных соединениях.

---

* *Guillou N., Auffredic J. P., Louer D.* // J. Solid State Chem. — 1994. — V. 112. — P. 45.

** *Mills A., Meadows G.* // Chem. Commun. — 1994. — P. 2059.

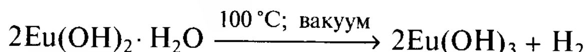
Комплексообразование стабилизирует церий в степени окисления +4, что заметно, например, по уменьшению стандартного электродного потенциала Ce^{4+}/Ce^{3+} в растворах кислот в ряду $HClO_4$ — HNO_3 — H_2SO_4:

Среда	1 М $HClO_4$	1 М HNO_3	1 М H_2SO_4
$E°(Ce^{4+}/Ce^{3+})$, В	1,70	1,61	1,44

Фторидные системы позволяют стабилизировать высшие неустойчивые степени окисления не только для церия, но и для других лантаноидов, например неодима, тербия и диспрозия в комплексах $Cs_3[DyF_7]$, $Na_2[PrF_6]$, $(NH_4)_4[NdF_8]$. Для получения этих соединений согласно одному из методов исходный фторидный комплекс РЗЭ(III) окисляют фтором или фторидами ксенона. Среди солей других РЗЭ(IV) имеется упоминание лишь о малоустойчивом нитрате празеодима $Pr(NO_3)_4$, образующемся при действии на PrO_2 азотным ангидридом.

Соединения элементов в степени окисления +2

Низкая степень окисления +2 наиболее устойчива в соединениях европия Eu^{2+}, который, принимая во внимание повышенную устойчивость наполовину заполненного *f*-подуровня, напоминает ион Sr^{2+}, имеющий с ионом Eu^{2+} одинаковый заряд и близкий ионный радиус. Именно этим объясняется сходство соединений европия(II) и щелочноземельных металлов. Так, карбонат и сульфат европия(II) бесцветны, не растворимы в воде, а гидроксид европия(II) проявляет свойства щелочей. Последний известен лишь в виде моногидрата, который изоструктурен моногидратам гидроксидов стронция и бария*. Однако в отличие от элементов второй группы для соединений европия(II) характерны восстановительные свойства ($E°(Eu^{3+}/Eu^{2+}) = -0,34$ В); например, гидрат гидроксида европия(II) при попытке обезвоживания в вакууме взаимодействует с кристаллизационной водой:



$$2Eu(OH)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{100\,°C;\ \text{вакуум}} 2Eu(OH)_3 + H_2$$

Сульфат европия(II) $EuSO_4$ получают восстановлением соли европия(III) цинком в сернокислой среде. Он представляет собой белый кристаллический порошок, устойчивый при хранении на воздухе, не растворимый в воде. В кипящем растворе карбоната натрия сульфат европия(II) постепенно превращается в карбонат $EuCO_3$, который спеканием с SiO_2 переводят в силикат Eu_2SiO_4.

Желтые ионы иттербия(II) Yb^{2+} и кроваво-красные самария(II) Sm^{2+} разлагают воду с выделением кислорода: $E°(Yb^{3+}/Yb^{2+}) = -1,04$ В; $E°(Sm^{3+}/Sm^{2+}) = -1,40$ В.

Иодид самария(II) используют в качестве мягкого одноэлектронного восстановителя в органическом синтезе. Его обычно приготавливают *in situ* по реакции металлического самария с CH_2I_2; об образовании вещества свидетельствует темно-синее окрашивание раствора в тетрагидрофуране.

---

* β-Дикетонаты европия(II) также напоминают аналогичные соединения щелочноземельных элементов; см.: *Evans W. J., Shreeve J. L., Ziller J. W.* // Inorg. Chem. — 1994. — V. 33. — P. 6435.

Различия в свойствах лантаноидов(III)

Лантаноиды представляют редкий пример семейства из 14 элементов с необычайно близкими свойствами. Строго говоря, они ведут себя сходно в тех процессах, в результате которых число *f*-электронов, принадлежащих атому, остается неизменным. В качестве примера можно привести константы устойчивости комплексов с H_4edta* (рис. 9.19) или энтальпии их образования (рис. 9.20). В случае процессов, при которых число *f*-электронов изменяется, сходство между лантаноидами заметно ослабевает, а характеристики этого процесса в 4*f*-ряду меняются немонотонно. Например, максимумы на зависимости энтальпии образования $LnCl_3$ от порядкового номера лантаноида (см. рис. 9.20) имеются лишь для тех элементов, для которых число *f*-электронов в свободном атоме и трехзарядном катионе различно.

Все же различия в свойствах соединений РЗЭ(III) существуют и вызваны монотонным изменением ионных радиусов. Именно на этом и основано разделение этих элементов, выделение их соединений в индивидуальном виде.

Основные закономерности можно представить в виде схемы:

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Радиус иона Ln^{3+} возрастает ←

Константы устойчивости комплексов возрастают (с уменьшением радиуса атома усиливается взаимодействие иона Ln^{3+} с лигандом) →

Осно́вные свойства гидроксидов усиливаются ←

* Для сравнения: $\lg K_{уст}$ этилендиаминтетраацетата скандия(III) составляет 23,1, иттрия(III) — 18,1, железа(III) — 25,5, кобальта(III) — 36,0.

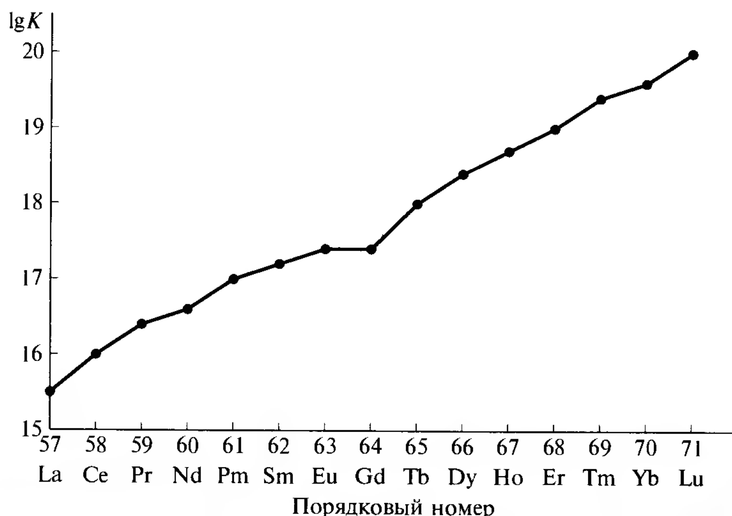


Рис. 9.19. Изменение константы устойчивости (K) комплексов $[Ln(edta)]^-$ в ряду 4*f*-элементов

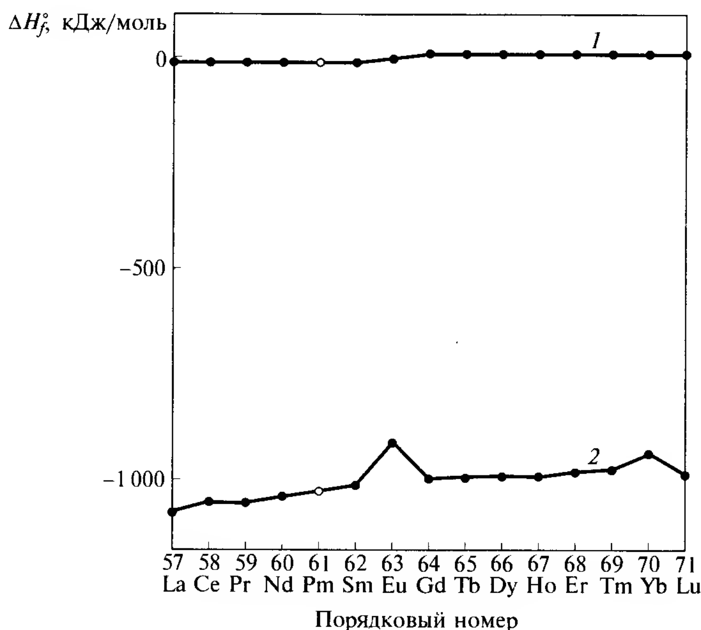
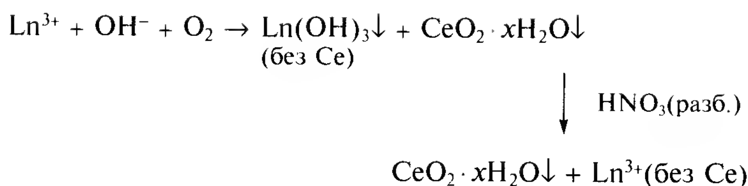


Рис. 9.20. Изменение энтальпии образования комплексов $[Ln(edta)]^-$ (*1*) и трихлоридов $LnCl_3$ (*2*) в ряду 4*f*-элементов

9.7. ПРИНЦИПЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

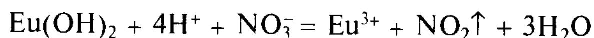
Близость химических свойств РЗЭ делает процесс их разделения сложным и трудоемким. Полное разделение возможно лишь при использовании совокупности физико-химических методов, включая многократное повторение процессов перекристаллизации, экстракции и т.д. В основе указанных методов лежат химические превращения, связанные, во-первых, с изменением степени окисления (на практике используется для отделения церия и европия) и, во-вторых, с переводом РЗЭ в сложные соединения, свойства которых (растворимость, коэффициент экстракции, константа устойчивости, летучесть и т.д.) различаются в гораздо большей степени, чем аналогичные свойства обычных солей или бинарных соединений (оксидов, фторидов).

Отделение церия(IV) путем окисления. При пропускании кислорода через щелочные растворы, содержащие ионы лантаноидов, образуется смесь гидроксида церия(IV) и гидроксидов всех остальных Ln(III). Их разделяют, используя различия в pH осаждения (pH осаждения $Ln(OH)_3$ равен примерно 6,5, $CeO_2 \cdot xH_2O$ — 1,0). Таким образом, при обработке смеси разбавленной азотной кислотой в осадке оказывается только гидроксид церия:



$$Ln^{3+} + OH^- + O_2 \rightarrow \underset{\text{(без Ce)}}{Ln(OH)_3\downarrow} + CeO_2 \cdot xH_2O\downarrow \xrightarrow{HNO_3\text{(разб.)}} CeO_2 \cdot xH_2O\downarrow + Ln^{3+}\text{(без Ce)}$$

Отделение европия(II) путем восстановления. Соли европия(III) в водных растворах легко восстановить до европия(II). Для выделения европия концентрат, подкисленный серной кислотой до pH 2, обрабатывают цинковой пылью, а образующийся осадок сульфата европия(II) отделяют. По другому методу восстановление цинком проводят из солянокислых растворов. Для отделения ионов Eu^{2+} от смеси Ln^{3+} к раствору добавляют избыток аммиака до осаждения $Ln(OH)_3$, в то время как гидроксид $Eu(OH)_2$ остается в растворе. После отделения осадков гидроксидов проводят окисление европия(II) азотной кислотой:

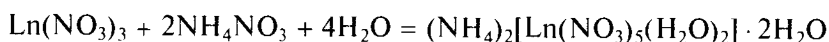


$$Eu(OH)_2 + 4H^+ + NO_3^- = Eu^{3+} + NO_2\uparrow + 3H_2O$$

При добавлении избытка аммиака происходит осаждение гидроксида европия(III). Ионы цинка при этом остаются в растворе.

Многократная дробная кристаллизация и дробное осаждение двойных солей. *Дробная кристаллизация* основана на постепенном (практически монотонном) изменении растворимости многих солей РЗЭ в 4*f*-ряду. Этот метод был ранее других использован для выделения солей индивидуальных лантаноидов.

Обычно используют двойные соли, растворимость которых более всего изменяется в ряду лантаноидов. Например, от лантана к лютецию растет растворимость двойных нитратов, образующихся по реакции



$$Ln(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O = (NH_4)_2[Ln(NO_3)_5(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$$

В результате перекристаллизации маточный раствор обогащается более растворимыми солями, а в осадке концентрируются менее растворимые соли. При последовательном проведении большого числа перекристаллизаций удается выделить соединения индивидуальных лантаноидов. Из раствора смеси нитратов РЗЭ и нитрата аммония в первую очередь кристаллизуются двойные нитраты лантана и легких лантаноидов, обладающие меньшей растворимостью (первая кристаллизация). При этом раствор обогащается тяжелыми РЗЭ. Полученный осадок растворяют в воде и вновь кристаллизуют. В результате второй кристаллизации удается получить кристаллы, еще в большей степени обогащенные легкими РЗЭ. Перекристаллизации подвергают и твердый остаток, полученный при выпаривании раствора первой кристаллизации (так называемая третья кристаллизация). Выделившуюся твердую фазу объединяют с маточным раствором, образовавшимся в результате второй кристаллизации, и проводят кристаллизацию еще раз. Схема такого процесса приведена на рис. 9.21. Получение чистых солей РЗЭ этим методом — исключительно трудоемкая работа. Так, для выделения чистых солей тулия перекристаллизацию выполняют 15 тыс. раз.

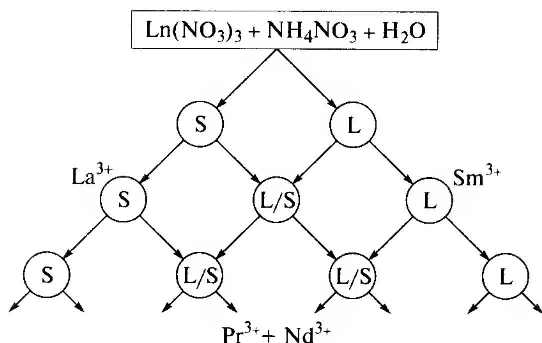
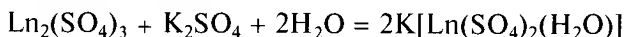


Рис. 9.21. Схема дробной кристаллизации (L — раствор, S — кристаллы)

В случае образования малорастворимых двойных солей используют *метод дробного осаждения*, применимый, например, к двойным сульфатам лантаноидов, образующимся по реакции



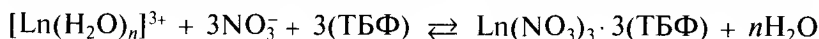
$$Ln_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O = 2K[Ln(SO_4)_2(H_2O)]$$

Растворимость двойных сульфатов возрастает с увеличением порядкового номера лантаноида: для элементов начала ряда (La — Sm) эти соли плохо растворимы в воде, для элементов середины ряда (Eu — Dy) соли имеют среднюю растворимость, и, наконец, двойные сульфаты элементов конца иттриевой подгруппы (Y + Ho — Lu) — хорошо растворимы в воде.

В настоящее время дробная кристаллизация используется только на отдельных стадиях технологического процесса, например для выделения лантана в виде $(NH_4)_2[La(NO_3)_5(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$.

Экстракция. Этот метод основан на различии коэффициентов распределения между водной и органической фазами соединений разных лантаноидов. Сходные свойства лантаноидов обусловливают и близкие значения коэффициентов распределения, а, следовательно, их полное разделение возможно лишь при многократной многоступенчатой экстракции. Наиболее распространен вариант экстракции из водных растворов трибутилфосфатом (ТБФ) — сложным эфиром ортофосфорной кислоты и *н*-бутилового спирта. Благодаря наличию атомов кислорода, проявляющих донорные свойства, молекулы ТБФ координируют ионы лантаноидов, а образующиеся комплексы, обладающие гидрофобными бутильными группами, способны переходить в неполярный растворитель. Обычно для экстракции используют раствор ТБФ в керосине. Чем прочнее образующийся комплекс, тем больше его концентрация в органической фазе. С увеличением порядкового номера лантаноида размер иона Ln^{3+} уменьшается, а устойчивость комплекса с ТБФ возрастает. Однако устойчивость аквакомплексов также увеличивается в этом ряду, что приводит к невысоким значениям коэффициента разделения для отдельного акта экстракции.

Экстракционное равновесие может быть записано в виде уравнения

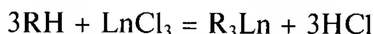


$$[Ln(H_2O)_n]^{3+} + 3NO_3^- + 3(ТБФ) \rightleftarrows Ln(NO_3)_3\cdot 3(ТБФ) + nH_2O$$

Коэффициент разделения сложным образом зависит от концентрации азотной кислоты. Процесс проводят в довольно крепких азотнокислых растворах.

Однако избыток азотной кислоты препятствует экстракции ввиду расходования экстракционного реагента на образование комплекса $HNO_3 \cdot$ ТБФ.

Ионообменная хроматография. Этот метод также основан на различной способности лантаноидов к комплексообразованию. В простейшем варианте элюентной хроматографии на катионит (сорбент), помещенный в хроматографическую колонку, наносят смесь ионов РЗЭ. Для этого через катионит RH в водородной форме пропускают солянокислый раствор смеси хлоридов РЗЭ:



$$3RH + LnCl_3 = R_3Ln + 3HCl$$

Ионы Ln^{3+} сорбируются. Затем колонку промывают водой до нейтральной реакции. В качестве подвижной фазы (элюента), обеспечивающей разделение РЗЭ, обычно используют соль $(NH_4)_3Hedta$. При пропускании элюента через катионит R_3Ln с предварительно нанесенными ионами РЗЭ первыми в раствор переходят лантаноиды, образующие наиболее устойчивые комплексы:



$$R_3Ln + (NH_4)_3Hedta + 3H_2O = 2RNH_4 + RH + NH_4[Ln(edta)(H_2O)_3]$$

При переходе от церия к лютецию константы устойчивости комплексов с H_4edta возрастают от $\lg K_{уст} = 15{,}13$ для $[La(edta)]^-$ до 19,10 для $[Lu(edta)]^-$; следовательно, первыми вымываются наиболее тяжелые лантаноиды (рис. 9.22). Разделение происходит при перемещении зоны адсорбции комплексонатов РЗЭ по колонке сверху вниз, в результате смола обогащается ионами легких лантаноидов, а раствор — тяжелых. Эффективное разделение достигается при многократном обмене между твердой фазой (катионитом) и раствором. При подборе оптимальных условий (тип катионита, длина хроматографической колонки, pH) удается добиться полного разделения смеси РЗЭ.

В последние годы разработаны теоретические основы разделения РЗЭ методом вакуумной сублимации летучих комплексных соединений. Впервые возможность такого разделения была продемонстрирована в 1965 г. профессором З. Сиверсом с сотр. в США. Наилучшие результаты в разделении удалось достичь путем использования разнолигандных комплексов РЗЭ, содержащих β-дикетонаты (например, ацетилацетон) и карбоксилаты (ацетаты, пивалаты). Сублимация, проводимая в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. при температуре 150—200 °С, позволяет разделить даже соседние элементы.

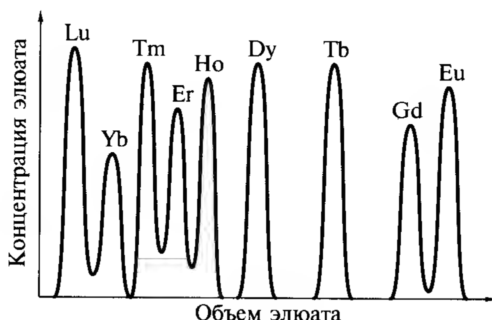


Рис. 9.22. Хроматографическое разделение РЗЭ (кривая элюирования)*

* Элюат — раствор, вытекающий из хроматографической колонки.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте, в чем проявляется сходство и различие 3*d*-, 4*f*- и 5*f*-элементов.

2. Постройте график зависимости стандартной энергии Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ_{298}$) LnF_3 от порядкового номера лантаноида, используя следующие значения $\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль: LaF_3 –1 652,7; CeF_3 –1 654,8; PrF_3 –1 634,3; NdF_3 –1 637,2; PmF_3 –1 569,8; SmF_3 –1 630,4; EuF_3 –1 157,3; CdF_3 –1 637,2; TbF_3 –1 631,3; DyF_3 –1 642,6; HoF_3 –1 637,2; ErF_3 –1 646,4; TmF_3 –1 617,9; YbF_3 –1 581,6; LuF_3 –1 623,4. Объясните наблюдаемую закономерность.

3. Назовите лантаноид, обладающий самыми сильными восстановительными свойствами.

4. Возможно ли взаимодействие между металлическим лантаном и расплавом трихлорида лютеция? Ответ обоснуйте.

5. Объясните, почему энтальпии сублимации европия и иттербия близки энтальпии сублимации стронция?

6. Среди лантаноидов степень окисления +2 наиболее устойчива для европия. Объясните этот факт. Предложите способы восстановления трихлорида европия до дихлорида в твердой фазе и в растворе. Напишите уравнения реакций. Опишите свойства гидрата гидроксида европия(II) и предложите метод его синтеза. Гидроксиды каких металлов он напоминает?

7. Прокомментируйте ход изменения констант образования (*K*) иона $[Ln(acac)]^+$ в ряду РЗЭ:

Ln^{3+}	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
lg*K*	5,89	4,94	5,15	5,35	5,36	5,67	5,94	5,90

Ln^{3+}	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
lg*K*	6,02	6,06	6,07	6,08	6,14	6,18	6,15

8. Как изменяется склонность к гидролизу солей лантаноидов с увеличением порядкового номера элемента?

9. Для редкоземельных элементов нехарактерно координационное число 6. Почему? Одним из немногих примеров таких комплексов являются гексагалогенид-ионы. Рассмотрите строение последних, изобразите энергетическую диаграмму и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем для иона $[NdCl_6]^{3-}$.

10. Рассчитайте, в каком интервале pH возможно окисление Ce(III) до Ce(IV) в водном растворе кислородом воздуха. Необходимые значения стандартных электродных потенциалов возьмите из справочника.

11. Напишите уравнения реакций основных стадий щелочного вскрытия монацита. Монацит обрабатывают кипящим концентрированным раствором гидроксида натрия. К выделившемуся осадку приливают соляную кислоту до полного растворения, а затем нейтрализуют раствор до слабокислой реакции (pH 5,8). Какое соединение выпадает в осадок? Осадок отделяют, а раствор подвергают дальнейшей нейтрализации. Затем к раствору приливают концентрированный раствор сульфата натрия.

12. Интенсивности наиболее сильных полос поглощения в эквимолярных растворах, содержащих ионы $[NiCl_4]^{2-}$, $[Pr(H_2O)_9]^{3+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ и MnO_4^- составляют 1 000, 100, 11 и 0,03. Какому иону соответствует каждое значение? Ответ поясните.

Глава 10
АКТИНИЙ И АКТИНОИДЫ

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В отличие от лантана и лантаноидов актиний и все 5*f*-элементы радиоактивны, т.е. не имеют стабильных изотопов. И если для тория и урана существуют изотопы, период полураспада которых измеряется миллиардами лет, то некоторые трансурановые элементы живут лишь минуты (табл. 10.1), что создает значительные трудности в изучении их химических свойств.

К *семейству актиноидов* (An) относят 14 элементов, следующих за актинием (Th — Lr). Здесь, как и в случае лантаноидов, формальный подход требует не распространять понятие «*f*-элемент» на торий и лоуренсий, в атомах которых застраивается *d*-подуровень. Аналогично, но значительно реже, актиноиды подразделяют на *подгруппу кюрия* (Th — Cm) и *подгруппу берклия* (Bk — Lr). Элементы, следующие в Периодической системе за ураном, называют *трансурановыми*. Этот термин относится не только к 5*f*-элементам, начиная с нептуния, но и к следующим за ним *d*-элементам седьмого периода.

В атомах актиноидов, как и в атомах лантаноидов, происходит заполнение *f*-подуровня. Однако у актиния и находящегося за ним тория электрон заполняет 6*d*-орбиталь. Таким образом, актиний и торий в невозбужденном состоянии не являются *f*-элементами. У следующих за торием элементов число *f*-электронов (они впервые появляются у атома протактиния) последовательно увеличивается, достигая 14 у атома нобелия. Монотонное возрастание числа *f*-электронов нарушается, как и в случае лантаноидов, в середине ряда, что связано с повышенной устойчивостью наполовину заполненного подуровня. Как пример сходства с 4*f*-элементами следует отметить большой размер атома и высокие координационные числа (как правило, от 7 до 10; максимально 14)*.

Изменение энергии ионизации и орбитального радиуса подчиняется закономерностям, наблюдаемым у лантаноидов. Однако при внешнем подобии электронных конфигураций 4*f*- и 5*f*-элементов между ними существует ряд принципиальных различий.

1. Ни один 5*f*-элемент не имеет стабильных изотопов. Периоды полураспада наиболее долгоживущих изотопов актиноидов (см. табл. 10.1) в целом имеют тенденцию к резкому убыванию с ростом порядкового номера.

---

* *Харисов Б. И., Мендес-Рохас М.А.* // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — С. 974.

Таблица 10.1

Свойства актиния и актиноидов

Свойство	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
Заряд ядра	89	90	91	92	93	94	95
Атомная масса*	[227]	232,038	[231]	238,029	[237]	[244]	[243]
Число природных изотопов	—	1	—	3	—	—	—
Наиболее долгоживущий изотоп	227	232	231	238	237	244	243
Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа	21,8 лет	14 000 млн лет	32 500 лет	4 470 млн лет	2,14 млн лет	8,2 млн лет	7 370 лет
Электронная конфигурация в основном состоянии	$6d^17s^2$	$6d^27s^2$	$5f^26d^17s^2$ или $5f^16d^27s^2$	$5f^36d^17s^2$	$5f^46d^17s^2$ или $5f^57s^2$	$5f^67s^2$	$5f^77s^2$
Металлический радиус, нм	0,203	0,180	0,162	0,153	0,150	0,162	0,173
Ионный радиус, нм:							
M^{4+}	—	0,114	0,104	0,103	0,101	0,100	0,099
M^{3+}	0,126	—	0,118	0,118	0,116	0,115	0,114
Температура, °С:							
плавления	1 050	1 750	1 572	1 130	640	640	1 176
кипения	3 300	4 800	4 400	3 800	3 900	3 230	2 610
Стандартный электродный потенциал, В:							
$E°(M^{4+}/M^0)$	—	–1,83	–1,47	–1,38	–1,30	–1,25	–0,90
$E°(M^{3+}/M^0)$	–2,13	—	—	–1,66	–1,79	–2,00	–2,07
Окраска:							
$[M(H_2O)_n]^{4+}$	—	Бесцветная	Желтая	Зеленая	Желто-зеленая	Коричневая	Красная
$[M(H_2O)_n]^{3+}$	Бесцветная	Синяя	Темно-синяя	Пурпурная	Пурпурная	Фиолетовая	Розовая

Свойство	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Заряд ядра	96	97	98	99	100	101	102	103
Атомная масса*	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]
Число природных изотопов	—	—	—	—	—	—	—	—
Наиболее долгоживущий изотоп	247	247	251	252	257	258	259	262
Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа	15,6 млн лет	1 400 лет	900 лет	1,29 лет	100,5 сут	52 сут	58 мин	261 мин
Электронная конфигурация в основном состоянии	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^9 7s^2$ или $5f^8 6d^1 7s^2$	$5f^{10} 7s^2$	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
Металлический радиус, нм	0,174	0,170	0,186	0,186	—	—	—	—
Ионный радиус, нм:								
M^{4+}	0,099	0,097	0,096	0,085	0,084	0,084	0,084	0,083
M^{3+}	0,112	0,110	0,109	0,098	0,091	0,090	0,095	0,088
Температура, °С:								
плавления	1 340	1 050	900	860	1 530	830	830	1 630
кипения	—	—	—	—	—	—	—	—
Стандартный электродный потенциал, В:								
$E^\circ(M^{4+}/M^0)$	−0,75	−0,55	−0,59	−0,36	−0,29	—	—	—
$E^\circ(M^{3+}/M^0)$	−2,06	−1,96	−1,97	−1,98	−1,96	−1,74	−1,20	−2,10
Окраска:								
$[M(H_2O)_n]^{4+}$	Желтая	Бежевая	Зеленая	—	—	—	—	—
$[M(H_2O)_n]^{3+}$	Бесцветная	Желто-зеленая	Зеленая	Розовая	—	—	—	—

* В квадратных скобках приведено массовое число наиболее долгоживущего изотопа.

2. Орбитали 5*f* и 6*d* близки по энергии, и переходы электронов между ними происходят с большой вероятностью. С этим, в частности, связана сложность определения основного электронного состояния атомов актиноидов, что нашло отражение в табл. 10.1, где для некоторых атомов приведено несколько электронных конфигураций. Спин-орбитальное взаимодействие в ионах актиноидов очень сильно, а расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, в ряде случаев сравнимо с расщеплением кристаллическим полем.

3. Электроны 5*f* по сравнению с 4*f* имеют более высокую энергию, их электронные облака более диффузны. Эти орбитали не являются внутренними, что особенно заметно выражено у элементов первой половины ряда (у лантаноидов это могло бы относиться только к церию). При переходе от тория к лоуренсию энергия орбиталей понижается, причем по-разному для 5*f*- и 6*d*-орбиталей, так что условно можно выделить семейства актиноидов первой и второй половины ряда.

В атомах легких актиноидов (Th — Cm) 5*f*- и 6*d*-орбитали близки по энергии, 5*f*-орбитали участвуют в образовании химических связей. В этом они подобны *d*-элементам, т.е. для них характерны переменные, зачастую высокие степени окисления (например, для нептуния +7), а химическая связь приобретает частично ковалентный характер. Так, при движении по 5*f*-ряду с ростом числа *f*-электронов набор возможных степеней окисления, реализуемых в соединениях актиноидов, постепенно расширяется: актиний проявляет степень окисления +3, торий +4, протактиний +5 (хотя в водном растворе может быть восстановлен до +4), уран +3, +4 и +6, нептуний и плутоний от +3 до +7. Затем, начиная с америция, число степеней окисления начинает сокращаться (рис. 10.1). Это связано со стабилизацией *f*-уровня по мере заполнения его электронами и находит аналогию у 3*d*-элементов, для которых, начиная с железа (в ряду Fe—Co—Ni—Cu—Zn), увеличивается устойчивость степени окисления +2.

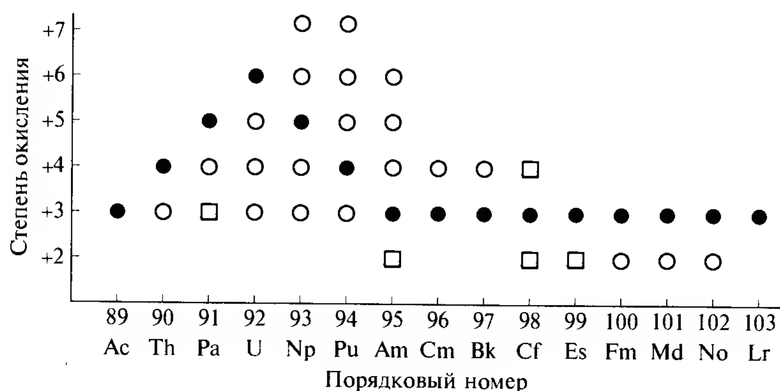


Рис. 10.1. Возможные степени окисления актиния и актиноидов в соединениях (● — наиболее устойчивые степени окисления; ○, □ — менее устойчивые степени окисления, реализуемые для соединений в водных растворах и только твердофазном состоянии соответственно)

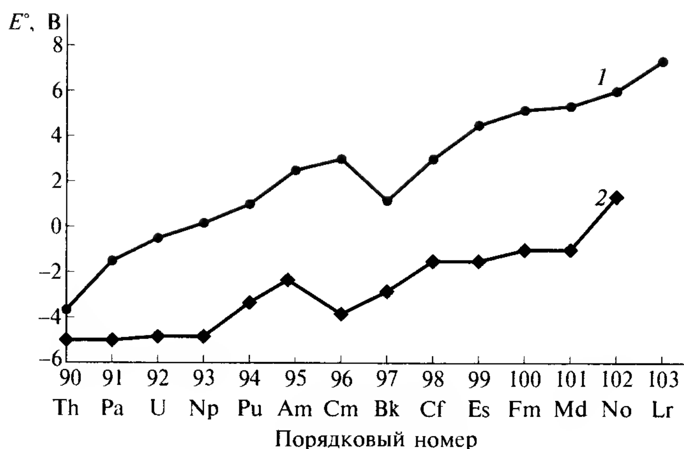


Рис. 10.2. Изменение стандартных электродных потенциалов $E°(An^{4+}/An^{3+})$ (*1*), $E°(An^{3+}/An^{2+})$ (*2*) в ряду 5*f*-элементов

Из значений стандартных электродных потенциалов пар An^{4+}/An^{3+} (рис. 10.2, линия *1*) следует, что степень окисления +4 для тория в водных растворах практически единственная. Она также устойчива у следующих за торием протактиния и урана, хотя соединения An(IV) выступают в роли восстановителей. При дальнейшем движении в ряду 5*f*-элементов возрастает устойчивость высоких степеней окисления, так что америций(IV) и кюрий(IV) в водных растворах могут быть стабилизированы в виде фторидных комплексов. Для следующих за ними элементов данная степень окисления вообще не характерна. Исключение составляет берклий — ему соответствует минимум на кривой. Повышенная устойчивость соединений берклия(IV) объясняется электронной конфигурацией (Bk^{4+} $5f^7$) с наполовину заполненным *f*-уровнем.

Зависимость значений $E°(An^{3+}/An^{2+})$ от порядкового номера актиноида (рис. 10.2, линия *2*) демонстрирует последовательное возрастание устойчивости степени окисления +2, которая наиболее характерна для элементов конца ряда. Так, для менделевия данная степень окисления оказывается более устойчивой, чем для европия: соединения менделевия напоминают соли бария и радия.

Как следует из диаграммы Фроста, для тория в водных растворах устойчива степень окисления +4, для протактиния +5, для урана +4, +6, для нептуния и плутония +3, +4, +5, для америция и последующих элементов +3 (рис. 10.3).

Актиноиды подгруппы кюрия склонны к образованию комплексов, в электронных спектрах которых наблюдается уширение полос по сравнению со спектрами лантаноидов.

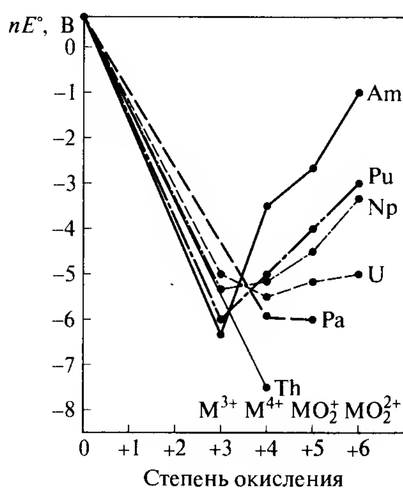


Рис. 10.3. Диаграмма Фроста для актиноидов

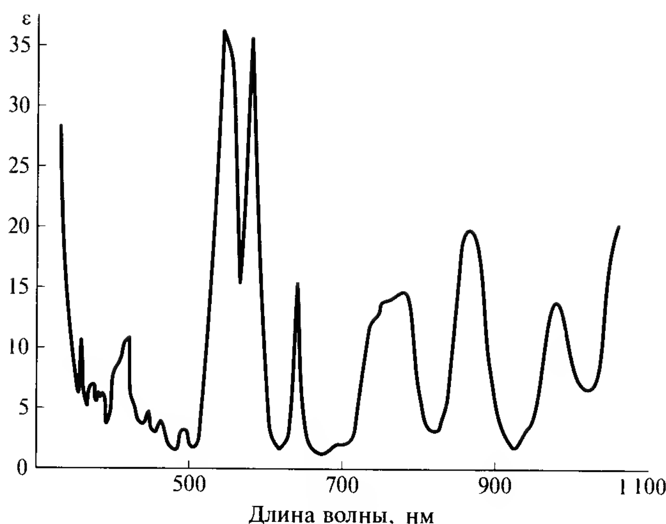


Рис. 10.4. Электронный спектр поглощения аквакомплекса плутония(III) в 0,1 М $HClO_4$

В электронных спектрах соединений актиноидов (рис. 10.4) присутствуют полосы, обусловленные несколькими типами переходов. Кроме *f—f*-переходов становятся возможными *f—d*-переходы, т.е. переходы электронов с 5*f*- на 6*d*-орбитали. Последние характеризуются уширенными полосами поглощения. В целом характер спектра усложняется.

Орбитали 5*f* находятся дальше от ядра и в большей степени, чем 4*f*-орбитали, подвержены расщеплению в кристаллическом поле. Следовательно, высокая устойчивость комплексов 5*f*-элементов обусловлена бо́льшими значениями энергии стабилизации кристаллическим полем, сопоставимыми со значениями энергии для *d*-элементов. С этим связана и зависимость окраски соединений актиноидов от природы лиганда. В атомах тяжелых актиноидов (Bk — Lr) 5*f*-орбитали становятся внутренними и почти не принимают участия в образовании химических связей. Эти элементы по свойствам близки лантаноидам. Так, для них характерна степень окисления +3, химическая связь в соединениях имеет преимущественно ионный характер. Однако химические свойства этих актиноидов, особенно элементов конца 5*f*-ряда, изучены недостаточно, что обусловлено коротким временем их жизни. Из всего семейства актиноидов в природе встречаются лишь торий и уран, находящиеся в начале ряда*. Все остальные элементы синтезированы искусственно.

Торий был открыт И. Берцелиусом в 1828 г. Оксид урана, выделенный в 1789 г. М. Клапротом из смоляной руды, долгое время считали простым веществом. Ему присвоили имя планеты, открытой за восемь лет до этого. Металлический уран впервые был выделен в 1841 г. Е. Пелиго восстановлением тетрахлорида урана калием. Аналогичным образом был получен и торий, названный в честь Тора — скандинавского бога войны. Актиний (греч. ἀκτίς — луч света) был обнаружен в 1899 г. в урановой

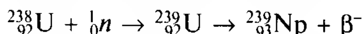
* В природе постоянно присутствуют следы протактиния и актиния, возникающие в результате распада ядер урана, а также ультрамикроколичества нептуния и плутония, образующиеся в результате взаимодействия ядер урана с космическими лучами.

Гленн Сиборг (1912—1999)



Американский радиохимик, при активном участии которого были получены многие трансурановые элементы (Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md). В 1951 г. удостоен Нобелевской премии по химии (совместно с Е. Мак-Милланом) «за исследования в химии трансурановых элементов». С 1961 по 1971 г. являлся председателем Национального комитета по атомной энергии (США). Имя его носит элемент № 106.

смоляной руде. Наиболее долгоживущий изотоп протактиния образуется при радиоактивном распаде актиния, с чем и связано название элемента, означающее «предшествующий актинию». Синтез трансурановых элементов-актиноидов был осуществлен в 40—60-е гг. XX в. Большая заслуга в этом принадлежит профессорам Калифорнийского университета Дж. Сиборгу и Е. Мак-Миллану, удостоенным в 1951 г. Нобелевской премии по химии. Например, нептуний был получен при β-распаде урана-239, который образуется при бомбардировке урана-238 нейтронами:



$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U \rightarrow ^{239}_{93}Np + \beta^-$$

С 1960-х гг. параллельные исследования проводились советскими учеными под руководством академика Г. Н. Флерова в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). Ими был разработан метод определения химических свойств элементов, образующихся в количестве нескольких атомов. Большинство актиноидов было получено бомбардировкой атомов более легких элементов α-частицами — ядрами гелия (табл. 10.2). Однако попытки получения таким образом наиболее тяжелых элементов не приводили к успеху. Их синтез был осуществлен при замене α-частиц на ядра легких атомов: неона, азота, бора, кислорода. Этот же принцип лежит в основе синтеза и других тяжелых элементов, находящихся в Периодической системе за актиноидами.

Следующий за ураном элемент нептуний получил название по имени планеты Нептун, расположенной в Солнечной системе за Ураном. Аналогично происхождение названия и следующего актиноида — плутония. Америций получил название по аналогии с расположенным над ним в Периодической системе лантаноидом — европием. Названия элементов кюрия, менделевия, фермия, эйнштейния и лоуренсия хранят память об ученых, внесших наибольший вклад в развитие учения о периодичности и радиоактивности, а также работавших над получением актиноидов. Берклий назван по имени города, где в США расположена Радиационная лаборатория Калифорнийского университета, занимающаяся синтезом и исследованием трансурановых элементов.



Игорь Васильевич Курчатов (1902—1960)

Выдающийся российский физик-ядерщик, внесший вклад в развитие атомной науки и техники. Под его руководством молодые физики К. А. Петржак и Г. Н. Флеров открыли спонтанное деление урана. Долгие годы руководил Объединенным институтом ядерных исследований в Дубне. Отечественные ученые выступили с инициативой назвать в честь него элемент № 104, открытый в Дубне в 1964 г.

Таблица 10.2

Год открытия и метод получения трансурановых элементов

Элемент	Год открытия	Использованный метод получения
Нептуний Np	1940	Бомбардировка ^{238}U нейтронами
Плутоний Pu	1941	Бомбардировка ^{238}U дейтронами
Америций Am	1944	Бомбардировка ^{239}Pu нейтронами
Кюрий Cm	1944	Бомбардировка ^{239}Pu α-частицами
Берклий Bk	1949	Бомбардировка ^{241}Am α-частицами
Калифорний Cf	1950	Бомбардировка ^{242}Cm α-частицами
Эйнштейний Es	1952	Обнаружен в продуктах термоядерного взрыва
Фермий Fm	1952	»
Менделевий Md	1955	Бомбардировка ^{253}Es α-частицами
Нобелий No*	1958	Бомбардировка ^{243}Am ядрами ^{12}C
Лоуренсий Lr*	1961	Бомбардировка ^{252}Cf ядрами ^{10}B

* Эти элементы практически одновременно открыты советскими и американскими учеными.

До исследований Дж. Сиборга Периодическая система завершалась ураном. В ней отсутствовало семейство актиноидов, а известные в то время 5*f*-элементы входили в состав побочных подгрупп. Торий относили к подгруппе титана, протактиний (Д. И. Менделеев предсказал его существование и назвал «экатанталом») — к подгруппе ванадия, а уран — к подгруппе хрома. Это не лишено смысла, так как, судя по данным табл. 10.1, торий является полным электронным аналогом титана, циркония и гафния, т.е. элементов с конфигурацией $(n-1)d^2ns^2$. Конфигурация протактиния $5f^26d^17s^2$ несколько отличается от конфигурации элементов пятой группы $(n-1)d^3ns^2$, однако эти различия несущественны, так как 5*f*- и 6*d*-электроны близки по энергии и могут легко переходить с одной орбитали на другую. В высшей степени окисления эти элементы оказываются полными электронными аналогами. Подобное сходство можно наблюдать между электронными конфигурациями урана и элементов 6-й группы. В то же время по химическим свойствам уран существенно отличается от элементов 6-й группы.

Тенденция к уменьшению размера 5*f*-электронной оболочки с ростом заряда ядра, приводящая к последовательному уменьшению ионного радиуса, носит название *актиноидного сжатия*. Оно аналогично лантаноидному сжатию, описанному на примере 4*f*-элементов.

Ионы актиноидов An^{m+} в водных растворах гидролизуются часто с образованием полиядерных оксогидроксокатионов. Склонность к гидролизу возрастает в ряду Th^{4+} — U^{4+} — Np^{4+} — Pu^{4+} с уменьшением ионного радиуса. Например, розовый сульфат плутония(IV) $Pu(SO_4)_2$ в воде легко превращается в оранжевую гидроксосоль $Pu_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$*.

* *Wester D. W.* // Inorg. Chem. — 1982. — V. 21. — P. 3382.

Для урана, нептуния и плутония характерно образование линейных оксокатионов AnO_2^{m+}, сохраняющихся не только в виде аквакомплексов, но и в более сложных соединениях. Кинетическая устойчивость ионов уранила UO_2^{2+} и плутонила PuO_2^{2+} подтверждается необычайно низкой скоростью обмена их атомов кислорода с изотопно меченой водой $H_2^{18}O$.

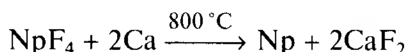
Следует отметить, что процессы, протекающие в растворах солей актиноидов, осложняются их высокой радиоактивностью, которая вызывает радиолиз воды с образованием радикалов OH и пероксида водорода.

Металлоорганические соединения, известные для всех актиноидов от тория до калифорния, содержат π- и σ-связи An—C. Первое из них — циклопентадиенильный комплекс $(cp)_3UCl$ был получен в 1956 г. Природа связи металл—лиганд в такого рода соединениях необычайно сложна и в ряде случаев существенный вклад вносят 6*d*-орбитали металла, в то время как 5*f*-орбитали играют второстепенную роль.

10.2. СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Актиноиды — это тяжелые радиоактивные металлы серебристого цвета. Они обладают уникальными свойствами, не описываемыми обычными теориями металлического состояния. Уран и плутоний получены в количестве нескольких тысяч и сотен тонн, другие актиноиды — в количестве нескольких килограммов, граммов или даже микрограммов.

Актиноиды сильно электроположительны, реагируют с пара́ми воды, кислородом, а в виде порошков — и с азотом воздуха. Они образуют очень устойчивые оксиды и фториды, поэтому для их выделения в виде простых веществ необходимы сильные восстановители и высокие температуры. Для получения миллиграммовых количеств пригодно восстановление безводных три- или тетрафторидов металлическими литием, кальцием или барием:



$$NpF_4 + 2Ca \xrightarrow{800\,^\circ C} Np + 2CaF_2$$

Граммовые количества актиния, америция, кюрия, берклия, калифорния и эйнштейния получены взаимодействием оксидов с лантаном или торием с последующей очисткой путем возгонки в вакууме. Торий, уран и плутоний выделяют обычными технологическими операциями с соблюдением радиохимической безопасности. Высокую очистку металлов проводят методом иодидного рафинирования (см. т. 3, кн. 1, гл. 2).

Для 5*f*-элементов зависимость металлического радиуса от порядкового номера носит более сложный характер, чем для 4*f*-элементов (рис. 10.5). Так, при переходе от тория к урану атомный радиус, как и следовало ожидать, резко уменьшается. У урана, нептуния и плутония атомный радиус фактически не изменяется, что может быть объяснено меньшим участием электронов в образовании металлической связи. У следующих элементов, начиная с америция, наблюдается рост атомного радиуса. Для четырех последних актиноидов значения металлических радиусов пока неизвестны.

Физические свойства. Температура плавления актиноидов изменяется при увеличении числа *f*-электронов нелинейно. С ростом числа *f*-электронов тем-

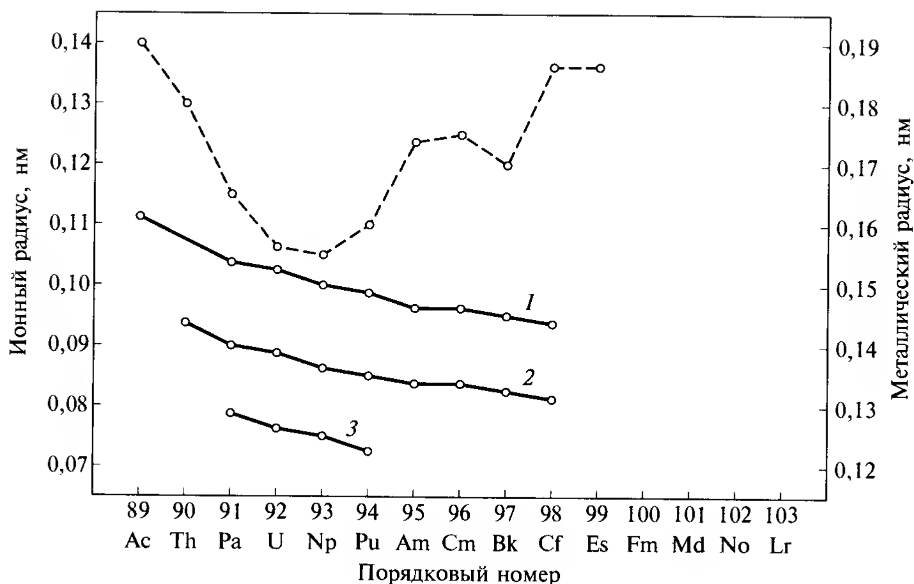


Рис. 10.5. Изменение металлического (пунктирная линия) и ионных (сплошные линии) радиусов актиния и 5*f*-элементов:
1 — M^{3+}; *2* — M^{4+}; *3* — M^{5+}

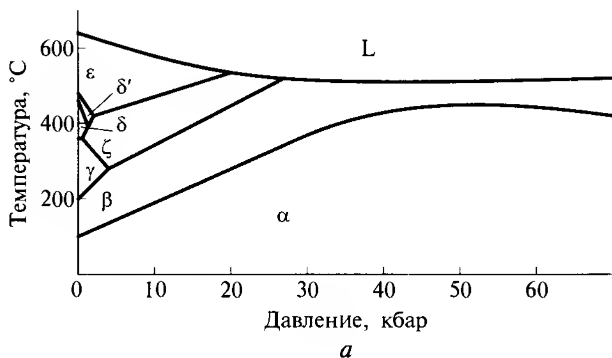
пература плавления сначала понижается от протактиния к плутонию, затем повышается от америция к кюрию (см. табл. 10.1). Уникально низкую температуру плавления нептуния и плутония объясняют гибридизацией 5*f*- и 6*d*-орбиталей и образованием направленных связей в этих металлах.

От кюрия до эйнштейния температура плавления снова понижается и затем возрастает до максимума у фермия. Далее аналогичная картина повторяется от фермия до лоуренсия.

Для всех актиноидов кроме актиния характерен полиморфизм. Так, плутоний имеет семь полиморфных модификаций, а уран, нептуний и калифорний — по три. Кристаллические структуры протактиния, урана, нептуния и плутония по своей сложности не имеют аналогов среди лантаноидов и более похожи на 3*d*-переходные металлы. Легкие актиноиды в точке плавления имеют объемно-центрированную решетку, а начиная с плутония — гранецентрированную.

Полиморфизм плутония

Полиморфные модификации плутония, существующие в дискретных температурных интервалах, различаются строением и свойствами (рис. 10.6). Так, при температуре ниже 122 °С устойчива моноклинная модификация с максимальной плотностью, в которой каждый атом плутония имеет координационное число 12. При нагревании она последовательно переходит в модификации β, γ, δ, δ′, ε (табл. 10.3). Модификация ζ-Pu существует при давлении выше 0,6 кбар.



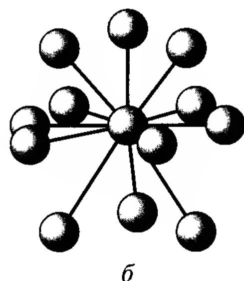


Рис. 10.6. Плутоний:

а — фазовая диаграмма; *б* — координационный полиэдр в структуре α-Pu

Интересным свойством модификации δ и особенно δ′ является отрицательный коэффициент теплового расширения, выражающийся в наклоне линий, соответствующих *p*—*T*-равновесию фаз δ ⇄ δ′, δ′ ⇄ ε, влево, как это наблюдается на фазовой диаграмме воды. Таким образом, эти модификации при нагревании не расширяются, а сжимаются, это приводит к увеличению плотности. Линия, соответствующая равновесию фаз α ⇄ β, при давлении около 53 кбар имеет максимум, свидетельствующий о том, что в области высоких давлений плотность α-модификации становится выше, чем плотность β-плутония. Все модификации плутония имеют высокое удельное сопротивление, значение которого для α-фазы превышает сопротивление любого другого металла при комнатной температуре.

Таблица 10.3

Свойства полиморфных модификаций плутония

Модификация	Температурный интервал устойчивости, °C	Кристаллическая решетка	Плотность, г/см^3
α	<122	Моноклинная	19,74 (25)*
β	122—203	»	17,77 (150)
γ	203—317	Ромбическая	17,19 (210)
δ	317—453	Кубическая гранецентрированная	15,92 (320)
δ′	453—477	Тетрагональная	15,99 (465)
ε	477—640	Кубическая объемно-центрированная	16,48 (500)

* В скобках указана температура (°C), при которой измерена плотность.

Для актиноидов от америция до эйнштейния при любых температурах ниже температуры плавления характерны гранецентрированная кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки. Для трансурановых элементов сходство с металлическими лантаноидами усиливается — при комнатной температуре кристаллические структуры актиноидов от америция до калифорния и легких лантаноидов аналогичны.

Применение. Среди актиноидов наибольшее практическое значение имеют уран и плутоний. Нептуний выступает промежуточным продуктом в производстве плутония. Изотопы урана ^{235}U и плутония ^{239}Pu широко используют в качестве ядерного горючего. Изотоп ^{238}Pu служит основой многих долгоживущих изотопных источников тока мощностью 0,456 Вт. Их действие основано на поглощении образующихся при распаде α-частиц материалом и его разогреве. Нагрев биметаллической пластины из двух разных металлов за счет разницы в их теплопроводности и соответственно различной степени разогрева приводит к возникновению тока. Такое термоэлектрическое преобразование энергии радиоактивного распада позволяет получать электрический ток при помощи устройств, не имеющих движущихся частей и надежно работающих в течение многих лет. Изотопные источники тока установлены на спутниках, космических кораблях и орбитальных станциях. Источники на основе кюрия-242 имеют мощность 3—100 Вт, однако срок их службы ограничен несколькими месяцами.

Изотоп америция ^{241}Am применяют в качестве источника ионизирующего излучения в некоторых типах детекторов дыма (рис. 10.7), основанных на рассеянии излучаемых им α-частиц твердыми частицами дыма. Излучаемые радионуклидом α-частицы ионизируют молекулы азота и кислорода, находящиеся в ионизационной камере детектора, в результате чего между электродами,

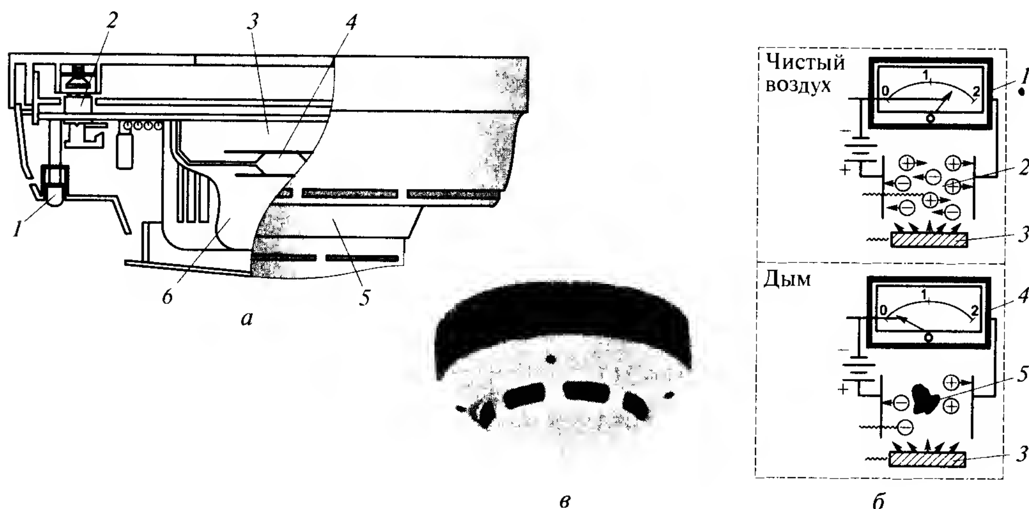


Рис. 10.7. Детектор дыма:

а — устройство детектора (*1* — индикатор тревоги; *2* — процессор; *3* — камера сравнения; *4* — источник радиоактивного излучения; *5* — пластиковая крышка; *6* — камера детектора); *б* — измерение тока в камере детектора (*1* — амперметр показывает наличие тока; *2* — ионизированные частицы; *3* — источник радиоактивного излучения; *4* — амперметр показывает снижение тока; *5* — частицы дыма рассеивают α-частицы); *в* — внешний вид детектора

расположенными в стенках камеры, течет слабый ток. Когда камера заполняется дымом, α-частицы рассеиваются частицами дыма, и ток ослабевает. Это приводит к срабатыванию сигнала тревоги. Нуклид калифорния-252 используют в нейтронных источниках излучения.

Химические свойства. Подобно лантаноидам 5*f*-элементы обладают высокой химической активностью по отношению к кислороду, галогенам, азоту, сере. Так, торий, уран и нептуний уже при комнатной температуре медленно окисляются на воздухе, порошок плутония пирофорен.

Эти металлы растворяются в кислотах. Растворение тория, урана, нептуния и плутония в соляной кислоте протекает неполностью. После завершения реакции часть металла переходит в черный порошок оксогидрида, например $ThH(O)Cl(H_2O)$, $PuH_{0,9}(O)Cl_{0,1}(H_2O)$. Химия каждого из актиноидов настолько индивидуальна, что целесообразно остановиться на конкретных примерах химии отдельных представителей семейства.

Калифорний-252

Изотоп калифорния-252 находит широкое применение в различных областях науки и техники в качестве источника нейтронов. Хотя 99,7 % атомов калифорния претерпевают α-распад, 0,3 % подвергаются спонтанному делению с выделением ядер более легких элементов и свободных нейтронов с энергией

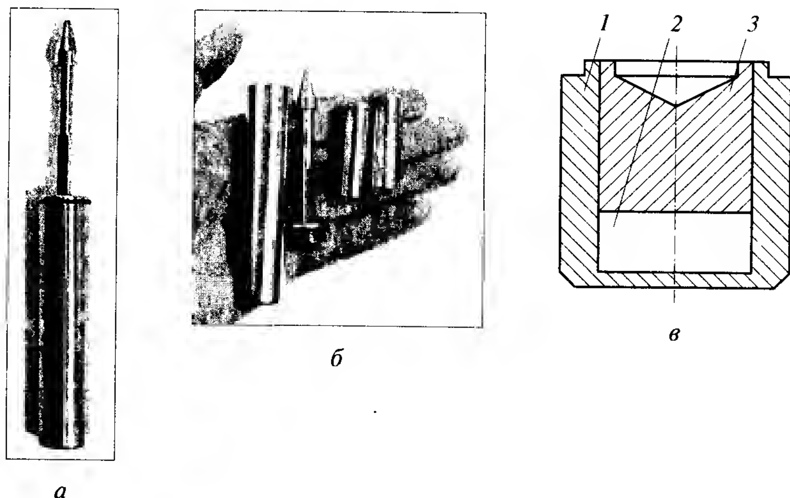


Рис. 10.8. Источник нейтронного излучения:

а — в собранном виде; *б* — в разобранном виде (корпус, крышка и два блока); *в* — разрез одного из блоков (*1* — стальной корпус; *2* — соединение калифорния (0,1—0,5 мг Cf); *3* — крышка)

4—5 МэВ. За один акт спонтанного деления образуется от 3 до 4 нейтронов. Таким образом, калифорний-252 наряду с ядерными реакторами и ускорителями элементарных частиц служит мощным источником нейтронов. Выполненные из него источники излучения (рис. 10.8) компактны, просты в эксплуатации. Обращение с ними требует большой осторожности: 1 г нуклида за 1 с создает высокий поток тепловых нейтронов ($2{,}3 \cdot 10^{12}$). Микроскопический кристалл калифорния (или его соединения), помещенный в острие иглы, способен быстро уничтожить злокачественную опухоль: нейтроны более губительны для раковых клеток, чем γ-лучи. Нейтронная радиография по сравнению с рентгеновской обеспечивает более контрастное изображение мягких тканей, поэтому ее используют в медицине для диагностики. С этой же целью калифорниевые источники излучения применяют и таможенники для контроля багажа.

Использование нуклида ^{252}Cf ограничивают низкий период полураспада (2,64 лет) и трудности получения. Он образуется в ядерном реакторе при облучении ^{239}Pu нейтронами. При этом лишь 0,3 % от исходного числа атомов плутония превращается в калифорний, а основная часть подвергается делению. Мировое производство калифорния составляет несколько граммов в год.

10.3. АКТИНИЙ

Изучение актиния и его соединений осложнено тем, что распад атомов протекает с большой скоростью и сопровождается γ-излучением. В природе следы актиния обнаружены в урановых рудах и минералах. В миллиграммовых количествах его синтезируют бомбардировкой нейтронами ядер радия-226. Образующийся при этом радий-227 вследствие быстрого β-распада (период полураспада 41,2 мин) превращается в актиний-227. Распад ядер этого нуклида протекает одновременно по двум направлениям: 98,8 % ядер испускают β-частицы, превращаясь в торий-227, а 1,2 % ядер претерпевают α-распад, образуя франций-223. Как и другие сильно радиоактивные элементы, актиний в темноте испускает голубоватое свечение.

По химическим свойствам актиний напоминает лантан, что объясняется не только сходными электронными конфигурациями, но и близкими ионными радиусами. Во влажном воздухе он быстро покрывается пленкой оксида Ac_2O_3, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Оксид, получаемый термическим (1 100 °С) разложением оксалата $Ac_2(C_2O_4)_3$, нагреванием в токе сероводорода при 1 400 °С переводят в сульфид Ac_2S_3. Незначительное увеличение ионного радиуса при переходе от лантана к актинию обусловливает возрастание основности его соединений, бóльшую степень ионности. Подобно лантану для актиния характерна лишь степень окисления +3. Среди остальных трехзарядных ионов Ac^{3+} выделяется наиболее слабыми кислотными свойствами, т.е. в водных растворах гидролизован лишь в незначительной степени. Соли его бесцветны; фосфат, карбонат и гидроксид мало растворимы в воде. Значения константы устойчивости комплексов Ac(III) близки к константам устойчивости соответствующих комплексов лантана. Бериллиевые сплавы, содержащие актиний, используют в качестве источника нейтронов в активационном анализе руд и минералов.

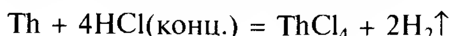
10.4. ТОРИЙ

По распространенности в земной коре (0,001—0,002 %) торий приближается к свинцу. Основное его количество содержится в монаците — фосфате РЗЭ. В трехмерном каркасе монацита торий легко замещает атом РЗЭ, координированный фосфатными группами (см. рис. 9.7). В следовых количествах торий содержится также в апатите, гранитах и других минералах. Торий, выделяемый в виде осно́вного сульфата при кислотном вскрытии монацита, подвергают дополнительной очистке. Для этого гидроксосульфат тория переводят в раствор обработкой избытком щавелевой кислоты, а затем разрушают оксалатный комплекс $[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$ гидроксидом натрия. Образовавшийся гидроксид тория $Th(OH)_4$ используют для синтеза оксида или хлорида. Торий иногда выделяют в качестве побочного продукта при переработке урановых руд, например уранинита, так как диоксиды этих двух элементов изоморфны.

Металлический торий получают восстановлением галогенидов тория калием или кальцием, восстановлением диоксида тория магнием, а также электролизом расплава хлорида.

Торий обладает высокой химической активностью. При взаимодействии с кислородом и перегретым водяным паром он образует диоксид, с хлором — тетрахлорид. Реакция с азотом протекает при температуре 800 °С.

Торий медленно растворяется в разбавленных плавиковой, хлорной и серной кислотах, но пассивируется в азотной кислоте. Для перевода его в раствор наиболее удобна концентрированная соляная кислота:

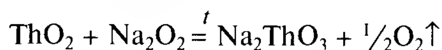


$$Th + 4HCl(конц.) = ThCl_4 + 2H_2\uparrow$$

Для полного растворения металла рекомендуется вводить в раствор каталитические количества фторида калия.

Для тория, как и для элементов четвертой группы, наиболее устойчива степень окисления +4. Из-за отсутствия электронов на 6*d*- и 4*f*-орбиталях соединения тория(IV) не имеют окраски.

Оксид ThO_2 представляет собой белый тугоплавкий (температура плавления ~3 350 °С) порошок, который подобно диоксидам металлов четвертой группы переходит в раствор лишь при действии смеси азотной и плавиковой кислот или при сплавлении с пероксидами активных металлов:



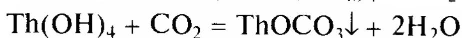
$$ThO_2 + Na_2O_2 \overset{t}{=} Na_2ThO_3 + {}^1\!/_2O_2\uparrow$$

Оксид ThO_2 устойчив в расплавленных щелочах и во многих других агрессивных средах, является хорошим огнеупором. В то время, когда для освещения улиц использовали светильный газ, оксид тория шел на изготовление газокалильных сеток, которые при нагревании в пламени испускали очень яркий свет. Такие сетки в форме колпачка изготовляли на основе трубок из искусственного шелка, пропитанного раствором нитрата тория. Во время обжига волокно сгорало, а нитрат разлагался до оксида, который и принимал форму колпачка.

Гидроксид тория $Th(OH)_4$, выпадающий в виде белого студенистого осадка (ПР 10^{-42}) при добавлении водного раствора аммиака к солям тория, — основание:



$$Th(OH)_4 + 4HNO_3 = Th(NO_3)_4 + 4H_2O$$



$$Th(OH)_4 + CO_2 = ThOCO_3\downarrow + 2H_2O$$

В растворах солей тория при pH < 3 преобладают катионы $[Th(H_2O)_8]^{4+}$. Устойчивость катионов к гидролизу при одинаковом заряде определяется их радиусом: чем больше размер катиона, тем ниже поверхностная плотность заряда. Ион Th^{4+} имеет необычайно большой радиус: от 0,095 до 0,114 нм в зависимости от координационного числа. Именно с этим связана низкая способность солей тория к гидролизу. Процесс гидролиза протекает многоступенчато: предполагается присутствие в растворах гидратированных ионов $[Th(OH)]^{3+}$, $[Th_2(OH)_2]^{6+}$, $[Th_4(OH)_{12}]^{4+}$ и $[Th_6(OH)_{15}]^{9+}$, а также коллоидных частиц гидроксида $ThO_n(OH)_{4-2n}\cdot xH_2O$, $0 \le n \le 2$.

Торий склонен к образованию ацидокомплексов с неорганическими (фторидных, хлоридных, хлоратных, броматных, иодатных, нитратных, сульфатных, сульфитных, карбонатных, фосфатных, пирофосфатных, молибдатных) и органическими (формиатных, ацетатных, оксалатных, тартратных, цитратных и др.) лигандами.

Сходство электронных конфигураций ионов Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+} и Th^{4+} позволяет сопоставить устойчивость тетрахлоридов этих металлов к гидролизу. Хлорид титана $TiCl_4$ — сильнодымящая на воздухе жидкость, мгновенно разлагается водой. Гидролиз тетрахлоридов циркония $ZrCl_4$ и гафния $HfCl_4$ протекает менее бурно с образованием циклических гидроксокатионов, в которых четыре атома металла связаны между собой мостиковыми гидроксогруппами. При введении безводного хлорида тория $ThCl_4$ в воду происходит его растворение.

Отличительной особенностью солей тория и других актиноидов служит их высокая растворимость не только в воде, но и в полярных органических растворителях: спиртах, простых и сложных эфирах. Это свойство широко используют при экстракционном отделении актиноидов от *d*-элементов.

Нитрат тория при комнатной температуре кристаллизуется из раствора в виде пентагидрата $Th(NO_3)_4\cdot 5H_2O$. Это соединение имеет молекулярное строение (рис. 10.9).

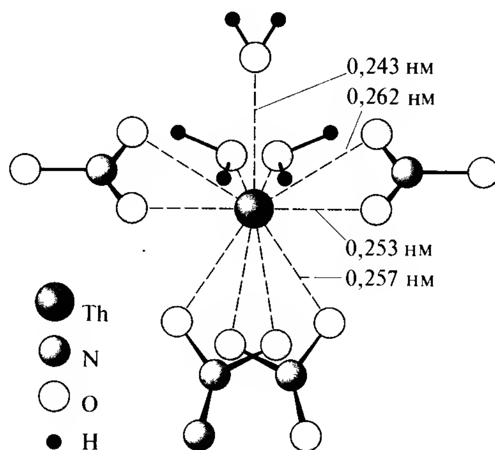


Рис. 10.9. Строение пентагидрата нитрата тория (не показаны две молекулы воды, не координированные атомом тория)

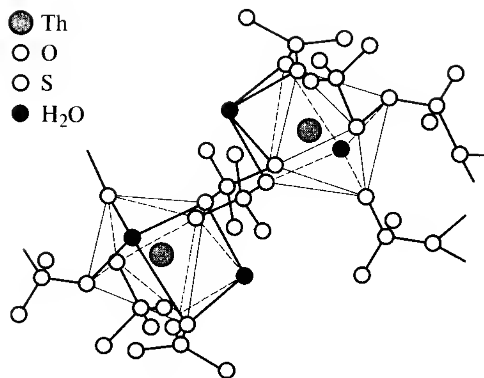


Рис. 10.10. Строение $K_4[Th(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$

Атом тория окружен бидентатными нитратными группами, а также молекулами воды таким образом, что торий имеет координационное число 11. Кроме того, известно большое число двойных солей нитрата тория, например $K_3Th(NO_3)_7$ или кристаллогидрат $[Mg(H_2O)_6][Th(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$. При гидролизе нитрата тория могут быть получены осно́вные соли, например $Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_8$.

Сульфат тория выделяется из водных растворов в форме октагидрата $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Он хорошо растворим в холодной воде, но с ростом температуры растворимость понижается. Из растворов, содержащих сульфат тория(IV) и сульфат калия, получен анионный комплексный сульфат $K_4[Th(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$ (рис. 10.10), построенный из бесконечных цепей, в которых атомы тория связаны бидентатными мостиковыми сульфатными группами. Каждый атом тория (координационное число 9) координирован атомами кислорода шести сульфатных групп и двух молекул воды.

При действии на раствор соли тория щавелевой кислоты или оксалата аммония выпадает белый осадок оксалата $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, растворимый в избытке реагента с образованием оксалатных комплексов, например $(NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$.

Фтористый водород осаждает на холоду белый объемный осадок фторида $ThF_4 \cdot 3H_2O$, при нагревании превращающийся в безводную соль. Ацетилацетонат $Th(acac)_4$ имеет молекулярное строение, при нагревании в вакууме до 160 °C сублимируется.

Если к раствору солей тория прибавлять пероксид водорода, то образуется белый осадок пероксосоединения примерного состава $Th(OH)_3OOH$, ранее считавшийся надториевой кислотой. Точный состав продукта и его строение неизвестны.

В 1998 г. появилось первое сообщение о существовании в водных растворах соединений Th(III)*. Показано, что в слабокислой среде тетрахлорид тория в водном растворе может быть восстановлен с помощью азидоводорода:



$$2Th^{4+} + 2HN_3 = 2Th^{3+} + 3N_2\uparrow + 2H^+$$

10.5. ПРОТАКТИНИЙ

Небольшое количество протактиния присутствует в урановых рудах, являясь одним из продуктов радиоактивного распада урана. Из отходов от переработки урановых руд английским химикам в начале 1960-х гг. удалось выделить

* *Ionova G., Madic C., Guillaumont R.* // Polyhedron. — 1998. — V. 17. — P. 1991.

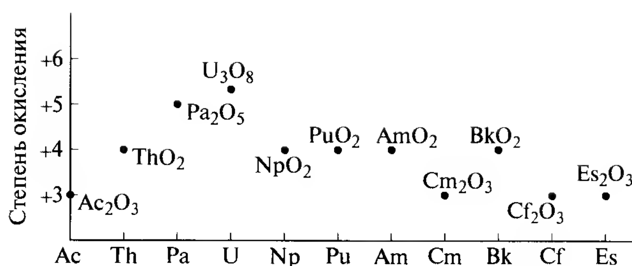


Рис. 10.11. Наиболее устойчивые оксиды актиния и актиноидов

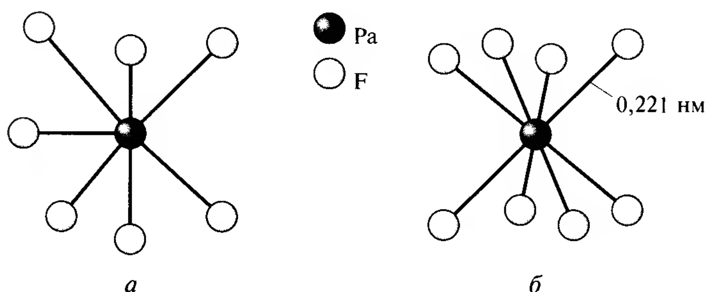


Рис. 10.12. Координационные полиэдры в комплексах $K_2[PaF_7]$ (*а*), $Na_3[PaF_8]$ (*б*)

чуть более 150 г этого элемента. Металлический протактиний получают электронной бомбардировкой оксида Pa_2O_5, нагреванием его пентагалогенидов на вольфрамовой нити, восстановлением тетрафторида пара́ми кальция.

Протактиний — светло-серый металл, взаимодействующий с концентрированными соляной и плавиковой кислотами, но пассивирующийся в 8 М HNO_3. При нагревании на воздухе он сгорает с образованием оксида Pa_2O_5* (рис. 10.11), с хлором дает летучий пентахлорид $PaCl_5$, построенный из пентагональных бипирамид $[PaCl_7]$, соединенных общими ребрами в цепи. Гидролизом пентахлорида получают гидроксид $Pa_2O_5 \cdot xH_2O$. Он растворяется в смеси серной и плавиковой кислот. При выпаривании раствора выделяется белый сульфат $H_3PaO(SO_4)_3$, разлагающийся до $HPaO(SO_4)_2$ (375—400 °C), $HPaO_2SO_4$ (500 °C) и Pa_2O_5 (>600 °C).

В степени окисления +5 протактиний становится электронным аналогом элементов пятой группы, что объясняет некоторое сходство в химии их соединений. Ион Pa^{5+} в водных растворах не существует вследствие гидролиза с образованием оксогидроксокатионов, например $[PaO(OH)(H_2O)_7]^{2+}$. Он образует устойчивые фторидные комплексы состава $Rb[PaF_6]$, $K_2[PaF_7]$, $Na_3[PaF_8]$ (рис. 10.12).

Водород в момент выделения, амальгама цинка, соли хрома(II) восстанавливают соединения протактиния(V) до производных протактиния(IV), обладающих свойствами сильных восстановителей.

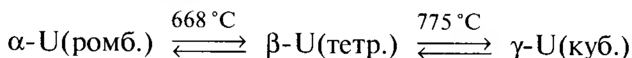
---

* Оксиды протактиния характеризуются нестехиометрией, например $PaO_{2,18}$—$PaO_{2,21}$, $PaO_{2,40}$—$PaO_{2,41}$, $PaO_{2,42}$—$PaO_{2,44}$ и др.

10.6. УРАН

Для урана, как и для многих *d*-элементов, характерны несколько положительных степеней окисления. Наиболее устойчива высшая степень окисления +6. В этом состоянии уран — полный электронный аналог элементов шестой группы, хотя значительная разница в радиусах ионов U^{6+} и W^{6+} делает сходство химии элементов лишь формальным (одинаковые составы высших оксидов, некоторых оксоанионов).

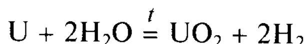
По внешнему виду уран напоминает сталь: легко поддается ковке, полировке, прокатке. Подобно большинству других актиноидов урану свойствен полиморфизм: при низких температурах устойчива ромбическая модификация, которая при нагревании последовательно переходит в хрупкую тетрагональную и, наконец, в кубическую (типа α-Fe):



$$\alpha\text{-U(ромб.)} \underset{}{\overset{668\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows}} \beta\text{-U(тетр.)} \overset{775\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \gamma\text{-U(куб.)}$$

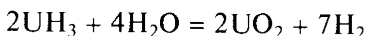
При температуре 1 130 °С уран плавится. Уран — плохой проводник тепла и электричества. Его теплопроводность в 13 раз меньше теплопроводности меди. На воздухе уран быстро окисляется, покрываясь черной пленкой оксида, а при температуре 170 °С сгорает, превращаясь в UO_2.

При повышенной температуре уран легко реагирует с водяным паром:



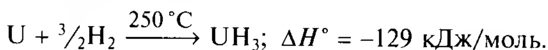
$$U + 2H_2O \overset{t}{=} UO_2 + 2H_2$$

Считается, что первоначальный продукт такого взаимодействия — гидрид урана UH_3 затем реагирует с водой:



$$2UH_3 + 4H_2O = 2UO_2 + 7H_2$$

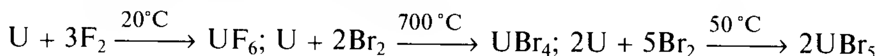
Гидрид урана представляет собой черный пирофорный порошок, образующийся при взаимодействии простых веществ:



$$U + {}^3/_2H_2 \xrightarrow{250\,^\circ\text{C}} UH_3;\ \Delta H^\circ = -129\ \text{кДж/моль}.$$

Разложением этого вещества в вакууме удается получить уран в виде тончайшей пыли. Методом нейтронной дифракции изучено строение дейтерида UD_3. В этом соединении отсутствуют связи металл—металл, а атомы дейтерия находятся внутри искаженных тетраэдров из атомов урана, связывая их друг с другом*. Каждый атом урана окружен 12 атомами водорода. Металлоподобный характер соединения доказывает, что в нем имеет место делокализация ковалентных связей. Гидрид служит удобным исходным соединением для различных синтезов: хлорированием UH_3 при температуре 200 °С получают тетрахлорид, гидрохлорированием при 250 °С — трихлорид.

Продукт реакции галогенирования определяется природой галогена, соотношением реагентов и температурой:



$$U + 3F_2 \xrightarrow{20^\circ\text{C}} UF_6;\ U + 2Br_2 \xrightarrow{700\,^\circ\text{C}} UBr_4;\ 2U + 5Br_2 \xrightarrow{50\,^\circ\text{C}} 2UBr_5$$

---

* *Bartscher W., Boeuf A., Caciuffo R.* // Solid State Commun. — 1985. — V. 53. — P. 423.

Металлический уран при нагревании также реагирует с серой, углеродом, азотом, фосфором, бором. Он легко растворим в азотной кислоте:

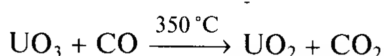


$$U + 4HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Реакция с соляной кислотой протекает быстро, главным продуктом является хлорид урана(IV).

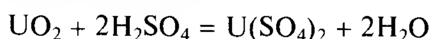
Оксиды урана. Система уран — кислород является одной из наиболее сложных металлкислородных систем. В ней существует множество нестехиометрических фаз, отвечающих степеням окисления урана +4 и +6. Диоксид UO_2 — вещество темно-коричневого цвета, построенное по типу флюорита. Для этого соединения характерна широкая область гомогенности: состав его правильнее записывать в виде UO_{2+x}, где x меняется от –0,4 до +0,32. Введение дополнительного кислорода ($x > 0$) приводит к смещению соседних атомов кислорода с минимальной деформацией решетки. Диоксид урана термически устойчив при нагревании в вакууме. Высокая коррозионная стойкость позволяет использовать его в качестве ядерного горючего. Свойства диоксида урана во многом определяются состоянием его поверхности.

Диоксид урана получают восстановлением высшего оксида водородом или угарным газом:



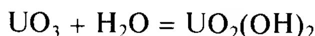
$$UO_3 + CO \xrightarrow{350\,^\circ C} UO_2 + CO_2$$

Для диоксида урана характерны оснóвные свойства — он не реагирует с щелочами, но растворяется в кислотах:



$$UO_2 + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2H_2O$$

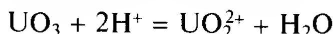
Оксид урана(VI) UO_3 представляет собой желто-оранжевый порошок, который при нагревании до 500 °С темнеет, превращаясь в оксид U_3O_8. В атмосфере водорода или оксида углерода(II) он легко восстанавливается до UO_2, а с водой дает гидроксид:



$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2$$

состоящий из группировок $[UO_2]$, соединенных гидроксильными мостиками.

Для высшего оксида урана(VI) характерны амфотерные свойства — при растворении в кислотах образуются соли уранила:



$$UO_3 + 2H^+ = UO_2^{2+} + H_2O$$

а при сплавлении с щелочами — уранаты.

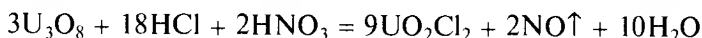
Оксид урана(VI) получают разложением нитрата или гидроксида уранила.

Темно-зеленый (практически черный) смешанный оксид U_3O_8 содержит атомы урана в двух степенях окисления +4 и +6, поэтому без доступа воздуха взаимодействует с сильными кислотами, образуя смесь солей урана(IV) и уранила:



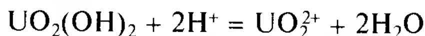
$$U_3O_8 + 4H_2SO_4 = 2UO_2SO_4 + U(SO_4)_2 + 4H_2O$$

Растворением оксида U_3O_8 в царской водке получают хлорид уранила:



$$3U_3O_8 + 18HCl + 2HNO_3 = 9UO_2Cl_2 + 2NO\uparrow + 10H_2O$$

Соединения урана(VI). Светло-желтый гидроксид уранила $UO_2(OH)_2$ (ПР 10^{-22}), называемый иногда урановой кислотой, проявляет свойства амфотерного основания. При растворении его в кислотах образуются соли уранила — катиона диоксоурана(VI) UO_2^{2+}:



$$UO_2(OH)_2 + 2H^+ = UO_2^{2+} + 2H_2O$$

Группировка UO_2^{2+} имеет линейное строение, что служит доказательством *sf*-гибридизации атома урана. Благодаря перекрыванию вакантных *f*-орбиталей урана с *p*-орбиталями кислорода происходит дополнительное связывание, причем настолько сильное, что кратность связи приближается к трем:

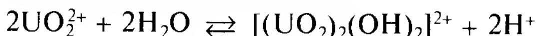


Длина связи U—O в катионе уранила обычно составляет 0,180 нм, что намного меньше длины одинарной связи, например U—OH_2 0,235 нм.

Гидроксид уранила образует две полиморфные модификации, построенные из слоев уранильных группировок, связанных гидроксомостиками таким образом, что каждый атом урана имеет координационное число восемь.

В растворе гидратированный ион уранила построен в виде пентагональной бипирамиды $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ (рис. 10.13, *а*). Ион уранила входит в состав солей, придавая им характерную люминесцирующую желтую окраску. В кристаллах нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ часть молекул воды в координационной сфере урана замещена на бидентатные нитратные группы (рис. 10.13, *б*). Это соединение, имеющее молекулярное строение $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$, растворимо не только в воде, но и в спирте и эфире, оно может быть экстрагировано из водного раствора органическим растворителем.

Соли уранила в растворах гидролизованы:



$$2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows [(UO_2)_2(OH)_2]^{2+} + 2H^+$$

В ряде случаев гидролиз приводит к образованию трехъядерных гидроксокомплексов, например $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ или $[(UO_2)_3O(OH)_3(H_2O)_6]^+$ (выделен в твердом виде в форме гидроксонитрата*), или четырехъядерных $[(UO_2)_4(OH)_6]^{2+}$, обнаруженных в хлоридных и сульфатных растворах**. При растворении больших количеств оксида урана(VI) в растворах солей уранила образуются полиядерные катионы с мостиковыми гидроксидными группами.

В безводных солях уранила высокое координационное число атома урана достигается за счет образования полимерной структуры. Например, безводный хлорид уранила построен из бесконечных цепей, в которых атомы урана связаны мостиковыми атомами хлора. Интересно заметить, что в структуре этого соединения группировка уранила фактически отсутствует, так как атом кислорода оказывается мостиковым, связанным одновременно с тремя атомами урана (рис. 10.14).

---

* *Aberg M.* // Acta Chem. Scand. — 1978. — V. 32. — P. 101.

** Получена соль $[(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_2(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$; см.: *Aberg M.* // Acta Chem. Scand. — 1976. — V. 30. — P. 507.

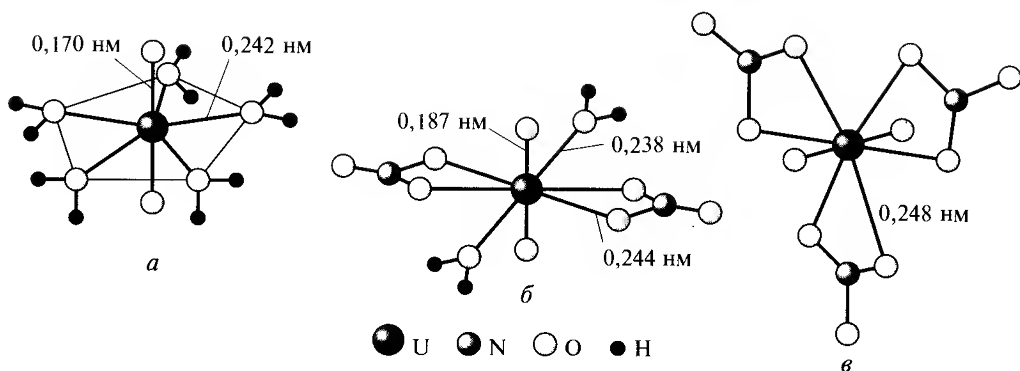




Рис. 10.13. Строение:

а — иона $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ в структуре $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$; *б* — комплекса $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ в структуре $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; *в* — иона $[UO_2(NO_3)_3]^-$ в $(NO)^+[UO_2(NO_3)_3]^-$

В реакциях ионного обмена группировка UO_2^{2+} без существенных изменений переходит из одного соединения в другое. Например, при взаимодействии раствора нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ с фторидом аммония NH_4F выделяется желто-коричневый осадок фторида уранила UO_2F_2.

Сульфид аммония осаждает бурый сульфид уранила UO_2S, растворимый в разбавленных кислотах и растворе карбоната аммония:

$$UO_2S + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2S + (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$$

Гидрофосфат натрия осаждает желтовато-белый фосфат уранила UO_2HPO_4, а в присутствии ацетата аммония — двойную соль $UO_2NH_4PO_4$. Карбонат уранила UO_2CO_3 встречается в природе в виде минерала ретзерфордина, а силикат $(UO_2)_2(SiO_4)(H_2O)_2$ — соддиита. Безводный нитрат уранила сильно гигроскопичен и легко гидролизуется. Подобно безводным нитратам *d*-переходных металлов его получают взаимодействием

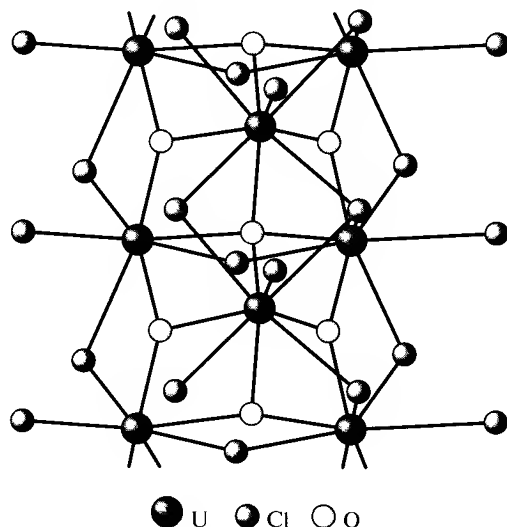


Рис. 10.14. Фрагмент бесконечной цепи в структуре UO_2Cl_2

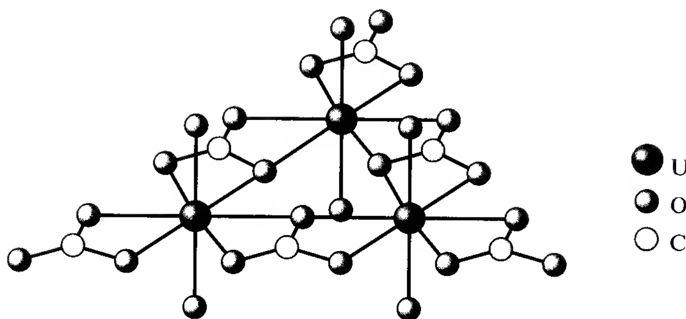


Рис. 10.15. Строение иона $[(UO_2)_3(CO_3)_6]^{6-}$ в составе гуанидиниевой соли

простого вещества с жидким N_2O_4 в нитрометане. Образующиеся кристаллы, которые долгое время считали сольватом, на самом деле представляют собой соль нитрозония $(NO)^+[UO_2(NO_3)_3]^-$ (рис. 10.13, *в*)*. Известны аналогичные соединения с щелочными металлами, например $K^+[UO_2(NO_3)_3]^-$.

Группировка уранила входит в состав большого числа комплексных соединений. Так, оксалат уранила растворяется в избытке оксалата калия с образованием комплекса $K_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$. При pH > 7 устойчивы карбонатные комплексы, например состава $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, $[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}$.

При подкислении до pH 6 *трис*-карбонатный комплекс превращается в тример с мостиковыми карбонатными группами** (рис. 10.15):



$$3[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-} + 6H^+ = [(UO_2)_3(CO_3)_6]^{6-} + 3CO_2\uparrow + 3H_2O$$

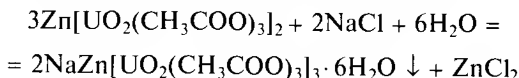
В средах, близких к нейтральным, существуют также полиядерные μ_2-OH, μ_2-CO_3 гидроксокомплексы $[(UO_2)_2(CO_3)(OH)_3]^-$ или $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$.

Двойные соли уранила также часто представляют собой комплексы, например $(NH_4)_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]$. Желтый раствор комплексного ацетата цинка и уранила (цинкуранилацетат) образуется при смешивании ацетатов цинка и уранила:



$$2UO_2(CH_3COO)_2 + Zn(CH_3COO)_2 = Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2$$

Это соединение используют в качественном анализе для определения натрия: в присутствии ионов натрия выпадает желтый осадок натрийцинкуранилацетата:



$$3Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2 + 2NaCl + 6H_2O =$$
$$= 2NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O\downarrow + ZnCl_2$$

Аналогичные комплексы известны не только с цинком, но и с другими двухзарядными катионами. Растворимость этих соединений возрастает в ряду Ni—Co—Zn—Fe—Cu—Cd—Hg, поэтому предел обнаружения ионов натрия может быть понижен при замене цинкуранилацетата на никельуранилацетат.

Гидроксид уранила, образующийся при постепенном добавлении щелочи к растворам солей уранила, в избытке реагента переходит в желтые осадки аморфных уранатов.

Долгое время считалось, что желтый осадок, образующийся при взаимодействии солей уранила с водным раствором аммиака, — это диуранат аммония $(NH_4)_2U_2O_7$. На самом деле такое вещество не существует, осадок пред-

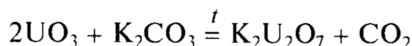
---

* *Crawford M.-J., Mayer P.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 8481.

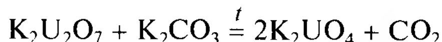
** *Allen P. G., Bucher J. J., Clark D. L. et al* // Inorg Chem. — 1995. — V. 34. — P. 4797.

ставляет собой гидроксид уранила, в котором в межслоевом пространстве расположены молекулы воды и аммиака, связанные между собой и с гидроксогруппами прочными водородными связями. При нагревании он разлагается, превращаясь сначала в UO_3, а выше 580 °С — в U_3O_8.

Кристаллические уранаты получают твердофазным синтезом, например:



$$2UO_3 + K_2CO_3 \overset{t}{=} K_2U_2O_7 + CO_2$$



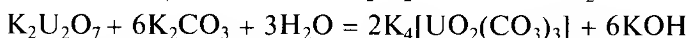
$$K_2U_2O_7 + K_2CO_3 \overset{t}{=} 2K_2UO_4 + CO_2$$

Многие соли имеют сложный состав, например Li_4UO_5, $K_2U_7O_{22}$. До того как было изучено строение этих соединений, их сопоставляли с хроматами, молибдатами и вольфраматами. На самом деле они не имеют ничего общего. Все уранаты состоят из октаэдров $[UO_6]$ с двумя сильно укороченными связями U—O (уранильная группировка), объединенных общими ребрами или вершинами (рис. 10.16). Таким образом, уран в отличие от молибдена и вольфрама не образует изо- и гетерополианионов.

При действии кислот, а также раствора карбоната калия уранаты переходят в раствор:



$$K_2U_2O_7 + 6HCl = 2UO_2Cl_2 + 2KCl + 3H_2O$$



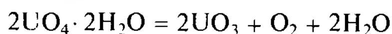
$$K_2U_2O_7 + 6K_2CO_3 + 3H_2O = 2K_4[UO_2(CO_3)_3] + 6KOH$$

Действием на уранилнитрат пероксидом водорода в кислой среде получают светло-желтый осадок гидрата пероксида урана $(UO_2)^{2+}(O_2)^{2-}(H_2O)_2$:



$$UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O_2 = UO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 2HNO_3 + O_2$$

При нагревании до 400 °С он разлагается, образуя оксид урана(VI):



$$2UO_4 \cdot 2H_2O = 2UO_3 + O_2 + 2H_2O$$

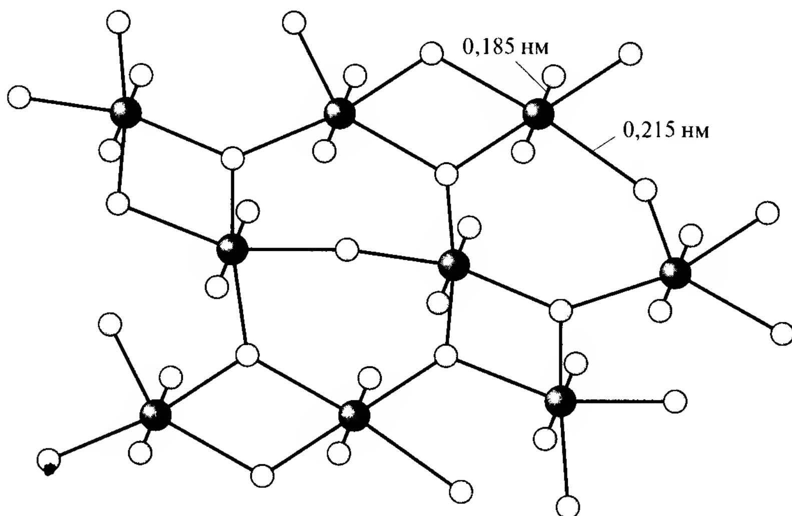


Рис. 10.16. Строение диураната калия $K_2U_2O_7$ (атомы калия не показаны)

Соединения урана(VI) не являются сильными окислителями. В водном растворе соли уранила могут быть восстановлены лишь такими сильными восстановителями, как водород в момент выделения, хлориды олова(II), ванадия(II) или хрома(II).

При мягком восстановлении подкисленных водных растворов солей уранила можно получить производные урана(V), например ион диоксоурана(V) UO_2^+. Он неустойчив и легко диспропорционирует, что следует из диаграммы Фроста (см. рис. 10.3). Среди соединений урана(V) наиболее устойчив пентахлорид коричнево-красного цвета, получаемый по реакции



$$2UO_3 + 6CCl_4 \overset{t}{=} 2UCl_5 + 6COCl_2 + Cl_2$$

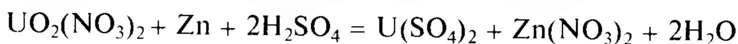
Вода его разлагает:



$$2UCl_5 + 2H_2O = UCl_4 + UO_2Cl_2 + 4HCl$$

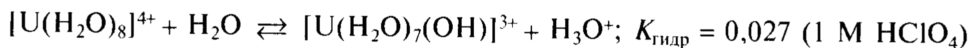
Известны также уранаты(V), например KUO_3.

Соединения урана(IV). В лабораторных условиях соединения урана(IV) получают восстановлением солей уранила электролитически или действием сильных восстановителей, например цинка в сернокислом растворе:



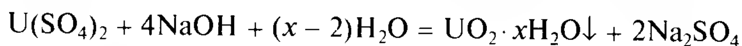
$$UO_2(NO_3)_2 + Zn + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

При этом желтая окраска раствора сменяется зеленой, характерной для акваионов $[U(H_2O)_8]^{4+}$. В сильнокислых растворах они лишь слабо гидролизованы:



$$[U(H_2O)_8]^{4+} + H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_7(OH)]^{3+} + H_3O^+;\ K_{гидр} = 0{,}027\ (1\ M\ HClO_4)$$

однако в слабокислой среде преобладают гексамерные катионы $[U_6(OH)_{15}]^{9+}$ и $[U_6O_4(OH)_4]^{12+}$. При добавлении к такому раствору щелочи осаждается зеленый гидроксид урана(IV), обладающий осно́вными свойствами:



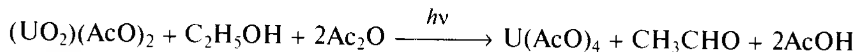
$$U(SO_4)_2 + 4NaOH + (x-2)H_2O = UO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 2Na_2SO_4$$

Гидроксид урана(IV) удобно получать гидролизом тетрахлорида.

Введение в раствор $U(SO_4)_2$ фторида калия приводит к выделению светло-зеленого тетрафторида урана UF_4, не растворимого в воде.

Малорастворимы также фосфаты $U(PO_3)_4$, UP_2O_7, иодат $U(IO_3)_4$ и сульфид US_2.

Удобным препаративным методом синтеза соединений урана(IV) служит фотохимическое восстановление солей уранила в абсолютном спирте, например ацетата (ацильный заместитель $CH_3C{\lessgtr}^{O}$ обозначен Ac), в присутствии уксусного ангидрида:

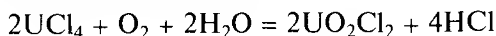


$$(UO_2)(AcO)_2 + C_2H_5OH + 2Ac_2O \xrightarrow{h\nu} U(AcO)_4 + CH_3CHO + 2AcOH$$

При термолизе тетраацетата урана в инертной атмосфере образуется пирофорный диоксид урана.

Действием на соли урана(IV) ацетилацетонатом калия получают ацетилацетонат урана(IV) $U(acac)_4$, в котором атом урана находится в центре искаженной квадратной антипризмы из атомов кислорода.

Соединения урана(IV) проявляют восстановительные свойства, например легко окисляются кислородом воздуха:



$$2UCl_4 + O_2 + 2H_2O = 2UO_2Cl_2 + 4HCl$$

обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия:

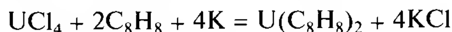


$$5U(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5UO_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

Металлоорганические соединения урана

Подобно *d*-переходным металлам уран(IV) образует большое число металлоорганических соединений. Особый интерес представляют комплексы урана с циклопентадиеном*, например *тетракис*-(циклопентадиенил)уран(IV), образующийся при взаимодействии тетрахлорида урана с калиевой солью циклопентадиена $K(C_5H_5)$ в бензоле. Вещество $U(C_5H_5)_4$ имеет молекулярное строение (рис. 10.17, *а*) и легко переходит в газовую фазу. При взаимодействии его с хлоридом алюминия в бензоле в присутствии алюминиевой пыли в качестве восстановителя удалось получить биметаллический комплекс $U(AlCl_4)_3 \cdot C_6H_6$ (рис. 10.17, *б*). В этом соединении атом урана координирован шестью атомами хлора трех тетрахлороалюминат-ионов, а также образует π-дативную связь с молекулой бензола.

Уникальны свойства ураноцена — комплекса урана с циклооктатетраеном C_8H_8. Данное соединение, получаемое из тетрахлорида урана по реакции:



$$UCl_4 + 2C_8H_8 + 4K = U(C_8H_8)_2 + 4KCl$$

инертно по отношении к воде, слабым растворам кислот и щелочей, растворимо в органических растворителях и легко возгоняется. Его сэндвичевая структура напоминает ферроцен (рис. 10.17, *в*).

Карбонил урана $U(CO)_6$ удалось стабилизировать лишь в аргоновой матрице при температуре 4 К.

---

* *Bursten B.E., Strittmatter R.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1991. — V. 30. — P. 1069.

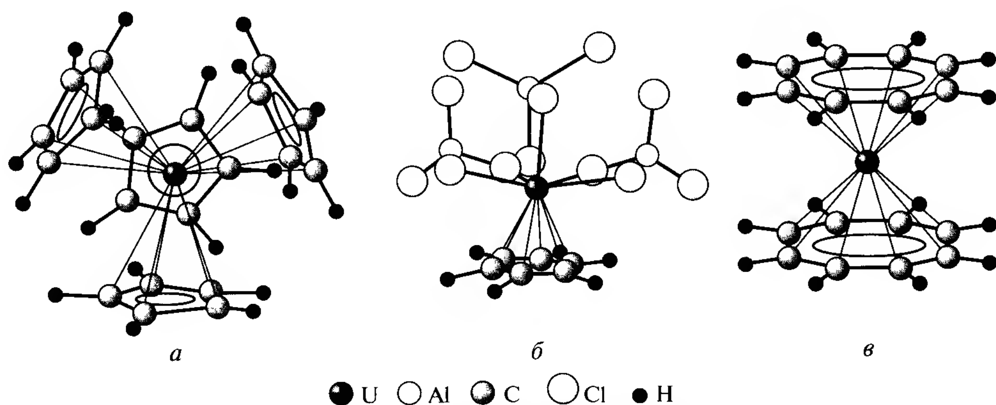
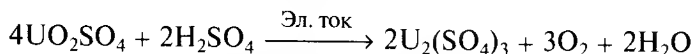


Рис. 10.17. Строение молекул:
а — $U(C_5H_5)_4$; *б* — $U(AlCl_4)_3 \cdot C_6H_6$; *в* — $U(C_8H_8)_2$

Соединения урана(III). Эти соединения — очень сильные восстановители. Обычно их получают электролитически:



$$4UO_2SO_4 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2U_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 2H_2O$$

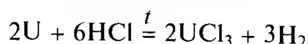
Пурпурные растворы, содержащие нонаакваионы $[U(H_2O)_9]^{3+}$, при pH 1 устойчивы без доступа воздуха в течение нескольких суток, но при дальнейшем подкислении начинают быстро окислять воду, выделяя из нее кислород. В сернокислой среде в присутствии ионов аммония кристаллизуется двойной сульфат $(NH_4)U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, в котором атом урана имеет координационное число девять*.

---

* *Bullock J. I., Ladd M. F., Povey D. C.* // Inorg. Chim. Acta. — 1980. — V. 43. — P. 101.

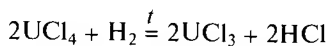
Трихлорид урана

При комнатной температуре трихлорид урана окрашен в оливково-зеленый цвет, при нагревании до 300 °С становится красно-коричневым. Его получают взаимодействием металлического урана с сухим хлороводородом:



$$2U + 6HCl \overset{t}{=} 2UCl_3 + 3H_2$$

или восстановлением хлорида урана(IV):



$$2UCl_4 + H_2 \overset{t}{=} 2UCl_3 + 2HCl$$

Во влажном воздухе вещество легко гидролизуется, одновременно окисляясь до $UOCl_2$.

Твердый UCl_3 имеет полимерное строение. Атомы урана находятся в центрах тригональных трехшапочных призм, образованных атомами хлора (рис. 10.18). Координационное число металла равно 9. Все атомы хлора в соединении мостиковые, т.е. связывают два атома урана. Например, атомы хлора, образующие «шапку» одной призмы, лежат в основании трех других призм, расположенных на следующем уровне, а атомы, лежащие в основании первой призмы, оказываются «шапками» соседних призм. Таким образом, атомы хлора образуют единый трехмерный каркас. В структурном типе UCl_3 кристаллизуются многие тригалогениды 4*f*- и 5*f*-элементов, а также большинство гидроксидов лантаноидов.

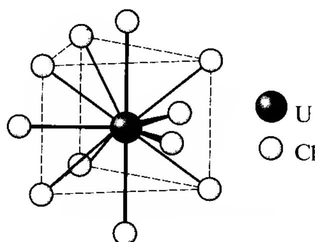


Рис. 10.18. Координационный полиэдр в структуре UCl_3

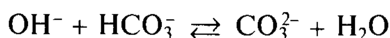
10.7. ПЕРЕРАБОТКА УРАНОВЫХ РУД

Уран принадлежит к числу редких и рассеянных элементов. В земной коре его содержится около $2 \cdot 10^{-4}$ %, т.е. больше, чем кадмия, серебра, ртути и висмута. Общие запасы урана на Земле исчисляются миллионами тонн. Известно около 200 минералов урана, большинство из которых относится к оксидам переменного состава, а также сложным уранатам, например карнотит $KUO_2VO_4 \cdot 4H_2O$ и отенит $(UO_2)_2Ca(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$. Небольшое количество урана содержится во фторапатите, монаците, некоторых глинах и гранитах. Большое значение в технологии урана имеет урановая смоляная руда, содержащая уранинит UO_{2+x}, который представляет собой диоксид урана, подвергшийся частичному окислению кислородом воздуха или кислородом, выделившимся в результате перестройки структуры оксида UO_2 при радиоактивном превращении урана в свинец (при этом образуется оксид PbO, а избыточный кислород, выделяющийся в свободном виде, окисляет уран). Для упрощения записи реакций ураниниту условно приписывают формулу U_3O_8. Руда считается богатой, если содержит от 0,5 до 1,0 % урана, поэтому любую руду предварительно обогащают. Затем ее подвергают выщелачиванию карбонатом натрия. При действии кислорода воздуха содержащийся в уранините уран окисляется и переходит в раствор в виде карбонатного комплекса ($K_{уст} = 5{,}9 \cdot 10^{22}$):



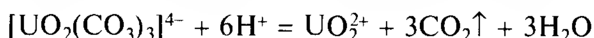
$$2U_3O_8 + O_2 + 18CO_3^{2-} + 6H_2O = 6[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 12OH^-$$

В ходе реакции pH раствора повышается, это может привести к осаждению гидроксида уранила. Поэтому pH раствора регулируют добавлением гидрокарбоната:



$$OH^- + HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

В процессе карбонатного выщелачивания уран отделяют от значительного количества примесей: железистые соединения осаждаются в виде $FeO_3 \cdot xH_2O$, щелочноземельные металлы — в виде карбонатов, кремний — в виде SiO_2 и т.д. Карбонатный комплекс разрушают подкислением до pH 3:



$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 6H^+ = UO_2^{2+} + 3CO_2\uparrow + 3H_2O$$

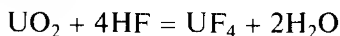
затем осаждают уран аммиаком в виде гидроксида (ранее считавшегося «диуранатом аммония»), из которого при разложении в восстановительной среде образуется диоксид.

В настоящее время для извлечения урана из растворов наряду с методами осаждения используют экстракцию и хроматографию. В частности, экстракцию уранилнитрата проводят, используя трибутилфосфат (ТБФ):



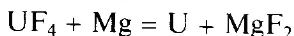
$$UO_2^{2+}(\text{водн.}) + 2NO_3^-(\text{водн.}) + 2\text{ТБФ}(\text{орг.}) = [UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}](\text{орг.})$$

Для получения металлического урана диоксид, синтезированный восстановлением соединений урана(VI), переводят в тетрафторид, например взаимодействием с фтороводородом:



$$UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O$$

затем восстанавливают металлотермически:



$$UF_4 + Mg = U + MgF_2$$

Возникает вопрос, зачем превращать оксид во фторид, если уран можно получать и напрямую из оксида восстановлением кальцием или магнием. Однако восстановление из фторида предпочтительнее, так как только в этом случае выделяющейся при реакции теплоты достаточно для расплавления и металла, и шлака. При охлаждении расплава образуется слиток урана. При восстановлении же оксида уран получается в виде порошка, трудно отделяемого от шлака.

Изотопы урана и их разделение

Природный уран представляет собой смесь двух основных изотопов: ^{235}U — 0,72 %, ^{238}U — 99,28 % (также содержится ^{234}U — $5 \cdot 10^{-3}$ %). Для нужд ядерной техники необходим уран, обогащенный изотопом ^{235}U. Это ставит перед исследователями нелегкую задачу разделения изотопов. В промышленности наибольшее распространение приобрел газодиффузионный метод, основанный на неодинаковой скорости диффузии частиц с разной массой.

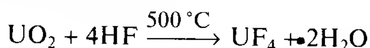
По уравнению Максвелла квадраты относительных скоростей (v), с которыми молекулы газов 1 и 2 попадают в малые отверстия, обратно пропорциональны их молярным массам (M):

$$\frac{v_2^2}{v_1^2} = \frac{M_1}{M_2}.$$

Например, в случае гексафторидов урана-235 и урана-238 отношение скоростей v_2/v_1 равно 1,0043. Таким образом, при однократном прохождении через пористую перегородку концентрация $^{235}UF_6$ возрастает лишь незначительно. Поэтому процесс многократно повторяют с помощью специального каскада с большим числом ячеек, содержащих пористые перегородки, выполненные из никеля. Для обогащения урана изотопом ^{235}U от исходного содержания его в природной смеси до 95 % требуется каскад в 5 000 ступеней. Все материалы, которые контактируют с гексафторидом, должны быть устойчивы к действию фторирующих агентов.

Рабочим веществом в данном методе является гексафторид урана, состоящий из октаэдрических молекул UF_6. Свойства этого соединения во многом уникальны: при стандартных условиях это бесцветные кристаллы, обладающие высоким давлением насыщенного пара: при температуре 25 °С оно составляет 119,5 мм рт. ст., при 56,5 °С становится равным атмосферному, т. е. вещество возгоняется. Газообразный гексафторид урана обладает свойствами идеального газа. При повышенном давлении вещество плавится, превращаясь в бесцветную жидкость с высокой плотностью — около 5 г/см^3 (рис. 10.19).

Для получения гексафторида оксид, выделенный при переработке урановой руды, подвергают гидрофторированию:



$$UO_2 + 4HF \xrightarrow{500\,^{\circ}C} UF_4 + 2H_2O$$

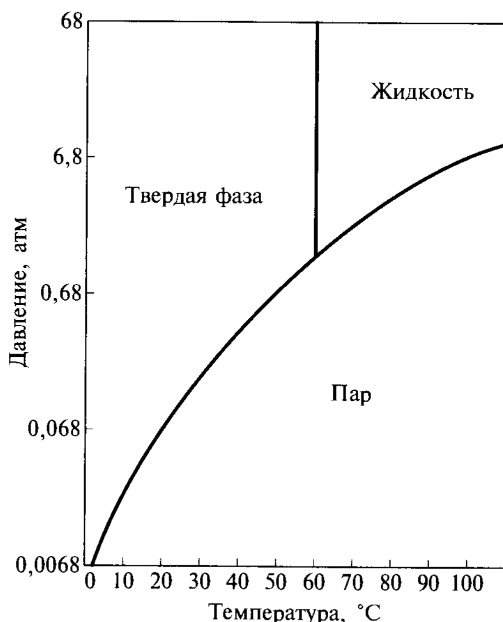
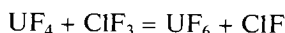


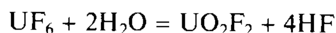
Рис. 10.19. Фазовая диаграмма UF_6

затем окисляют:



$$UF_4 + ClF_3 = UF_6 + ClF$$

Гексафторид UF_6 отличается высокой реакционной способностью. На воздухе он дымит, так как параллельно с испарением протекает гидролиз:



$$UF_6 + 2H_2O = UO_2F_2 + 4HF$$

При повышенной температуре гексафторид UF_6 может быть восстановлен водородом до тетрафторида UF_4, который далее восстанавливают металлотермически. На этих двух реакциях основано выделение урана-235 из гексафторида после разделения изотопов. Предприятия по разделению изотопов газодиффузионным методом громоздки, а само производство энергоемко и при повреждении линий способно нанести значительный ущерб окружающей среде.

Отделить уран-235 от урана-238 удается также при помощи газовой центрифуги, при работе которой в результате действия центробежных сил более тяжелые молекулы $^{238}UF_6$ перемещаются к стенкам центрифуги, а более легкие молекулы $^{235}UF_6$ — к центру. Чем выше скорость вращения и ниже температура, тем полнее осуществляется разделение.

Другой перспективный метод разделения изотопов основан на разнице в энергиях ионизации урана-235 и урана-238. Переводя уран в пар и действуя на него лазером, длина волны которого настроена на ионизацию урана-235, получают ионы $^{235}U^+$, которые собираются на отрицательно заряженном электроде. Уран-238 в этих условиях не ионизируется.

10.8. ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ УРАНА И СИНТЕЗ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изотопы урана ^{235}U и ^{238}U обладают одинаковыми химическими, но разными ядерными свойствами. Так, ядра урана-235 при бомбардировке медленными (тепловыми) нейтронами с энергией около 2 кДж/моль делятся, выделяя огромное количество ($E = 2 \cdot 10^{10}$ кДж/моль) энергии (рис. 10.20):



$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n = \text{Продукты распада} + E + 2{,}2\,^{1}_{0}n$$

Продуктами распада обычно являются ядра элементов середины Периодической таблицы (как правило, среди них присутствуют барий или лантаноиды, что ставит задачу отделения урана от РЗЭ). В продуктах деления ядер урана были обнаружены более двухсот различных изотопов, принадлежащих тридцати пяти элементам Периодической таблицы. При превышении критической массы процесс деления приобретает характер разветвленной цепной реакции, которая приводит к ядерному взрыву.

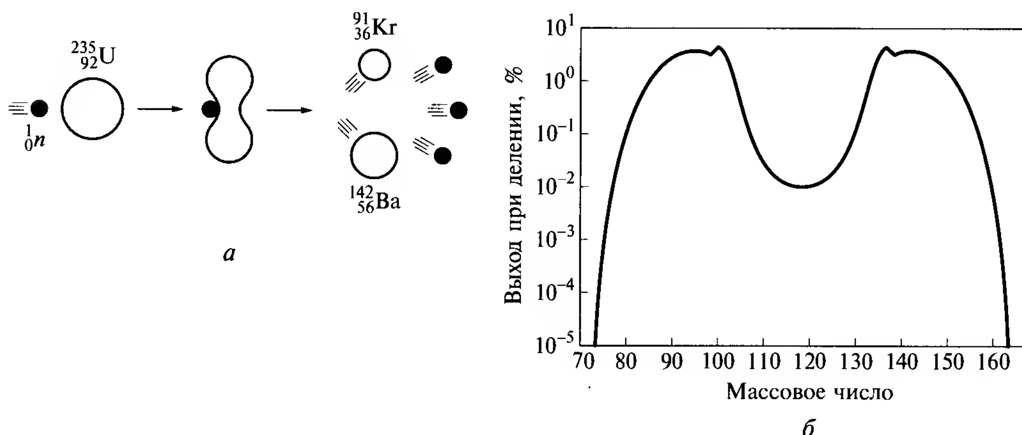


Рис. 10.20. Деление ядер урана-235 (*а*); кривая распределения продуктов деления урана-235 по массам (*б*)

Ядерный реактор

Основу любого ядерного реактора составляют *тепловыделяющие элементы* (твэлы) — металлические стержни, в которых внутри оболочки (выполненной из циркония) находится ядерное топливо, обычно диоксид UO_2 (рис. 10.21). В последние годы в качестве ядерного горючего стали использовать карбиды, нитриды и моносульфид урана, а также соединения плутония. Хотя содержание урана-235 в ядерном топливе составляет всего несколько процентов, и реактор не может взорваться, как атомная бомба, радионуклиды, попавшие в окружающую среду при его перегреве и разгерметизации, способны вызвать серьезную экологическую катастрофу, подобную той, что произошла в Чернобыле в апреле 1986 г. Нейтроны, выделяющиеся в результате деления ядер урана, имеют

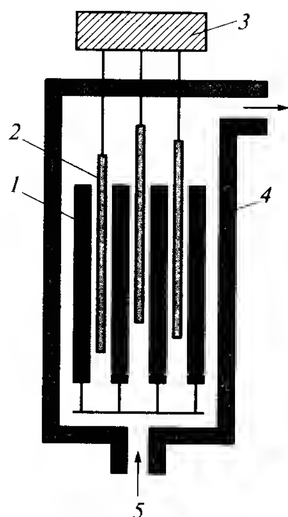


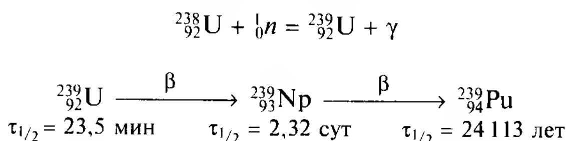
Рис. 10.21. Устройство ядерного реактора:

1 — стержни с ядерным топливом; *2* — поглотители нейтронов; *3* — устройство, опускающее поглотители; *4* — корпус реактора; *5* — охлаждающая жидкость, замедлитель

колоссальную энергию, в то же время для контролируемого протекания процесса деления необходимы тепловые нейтроны, энергия которых существенно меньше. Для понижения энергии нейтронов используют замедлители, содержащие атомы легких элементов: углерод, бериллий, дейтерий. Часто их совмещают с системой охлаждения реактора. Замедленные нейтроны взаимодействуют с новыми ядрами урана-235 значительно чаще, чем быстрые. Это позволяет использовать в качестве ядерного топлива не чистый изотоп ^{235}U, а природный уран, обогащенный ураном-235. Для регулирования скорости деления ядер в реактор вводят поглотители — специальные стержни, выполненные из материала, сильно поглощающего нейтроны, например из кадмия. При полностью опущенных стержнях-замедлителях ядерная реакция останавливается — реактор заглушен.

Изотоп ^{238}U не способен делиться под действием пучка нейтронов. Его ядра захватывают быстрые нейтроны, превращаясь в уран-239, который в свою очередь распадается, последовательно образуя нептуний-239 и плутоний-239:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n = ^{239}_{92}U + \gamma$$



$$^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta} ^{239}_{94}Pu$$

$\tau_{1/2} = 23{,}5$ мин $\tau_{1/2} = 2{,}32$ сут $\tau_{1/2} = 24\,113$ лет

Этот процесс происходит во всех ядерных реакторах, но в устройствах обычного типа, использующих топливо, содержащее всего 2 —3 % урана-235, плутоний образуется лишь в небольших количествах. Реакторы для производства плутония конструируют специально, их называют бридерами (англ. *breed* — размножать), или реакторами-размножителями. Такие реакторы позволяют получать значительно больше энергии, но имеют сложную конструкцию и трудны в эксплуатации. Кроме того, их использование позволяет накапливать значительное количество плутония.

Изотоп ^{239}Pu, образующийся в ядерных реакторах, также применяют в качестве ядерного топлива, так как его ядра способны к делению в пучке нейтронов аналогично урану-235. Плутоний возникает из урана-238 прямо в реакторе и тут же вовлекается в процесс деления.

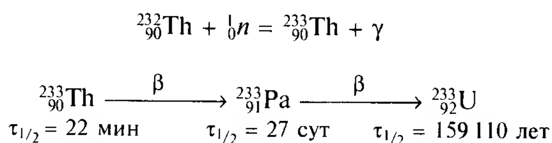
Изотоп ^{239}Pu аналогично урану-235 используют в качестве ядерного топлива, а также при изготовлении ядерного оружия.

Цепная ядерная реакция деления самопроизвольно протекает при достижении *критической массы*, т. е. минимального количества ядерного горючего,

при котором цепной процесс становится возможным. Для изотопа ^{235}U критическая масса составляет 0,8 кг, для ^{239}Pu — 0,5 кг. В атомной бомбе для достижения ядерного взрыва специальным образом соединяют два отдельных куска ядерного топлива, масса каждого из которых меньше критической. Слиток урана массой, равной критической, представляет собой куб с размером ребра всего 3,5 см.

Большие надежды в свое время возлагались на изотоп калифорния ^{252}Cf, который по ядерным свойствам близок ^{235}U. Однако практический интерес к нему остыл после того, как была определена его критическая масса: она составляет всего 10 г. Мощность происходящего при этом миниатюрного ядерного взрыва может быть использована лишь в специальных пулях. Однако на производство одной такой пули потребовалось бы около 100 кг плутония!

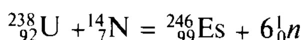
Способностью к спонтанному делению обладают также короткоживущие нуклид ^{254}Cf (период полураспада 60,5 сут) и искусственный изотоп урана ^{233}U, получаемый из тория:



$$^{232}_{90}Th + ^{1}_{0}n = ^{233}_{90}Th + \gamma$$

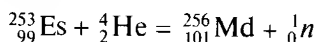
$$\underset{\tau_{1/2} = 22\ \text{мин}}{^{233}_{90}Th} \xrightarrow{\beta} \underset{\tau_{1/2} = 27\ \text{сут}}{^{233}_{91}Pa} \xrightarrow{\beta} \underset{\tau_{1/2} = 159\,110\ \text{лет}}{^{233}_{92}U}$$

При распаде изотопа $^{238}_{92}U$ образуются радиоактивные изотопы других элементов, например ^{210}Pb, ^{210}Bi. Путем бомбардировки урана-238 нейтронами или ядрами легких атомов удалось синтезировать трансурановые элементы. Например, элемент эйнштейний впервые был получен в 1952 г. при ядерном взрыве по реакции



$$^{238}_{92}U + ^{14}_{7}N = ^{246}_{99}Es + 6^{1}_{0}n$$

В 1955 г. с использованием другого изотопа эйнштейния был получен элемент с порядковым номером 101, который по предложению Дж. Сиборга был назван в честь Д.И. Менделеева:



$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He = ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n$$

10.9. ХИМИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наиболее полно изучены свойства следующих за ураном нептуния, плутония и америция. Благодаря близости энергетических 6*d*- и 5*f*-уровней химия этих элементов значительно ближе химии *d*-металлов, чем химии лантаноидов. Это проявляется, например, в разнообразии степеней окисления от 0 до +7 (см. рис. 10.1).

Для америция и следующих за ним актиноидов степень окисления +3 наиболее устойчива. Так, при растворении металла в разбавленной серной кислоте образуются розово-красные растворы, содержащие гидратированные ионы Am^{3+}. Из них кристаллизуется октагидрат $Am_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (рис. 10.22, *а*). В этом соединении четыре молекулы воды являются внешнесферными, атом америция находится в центре искаженной архимедовой антипризмы.

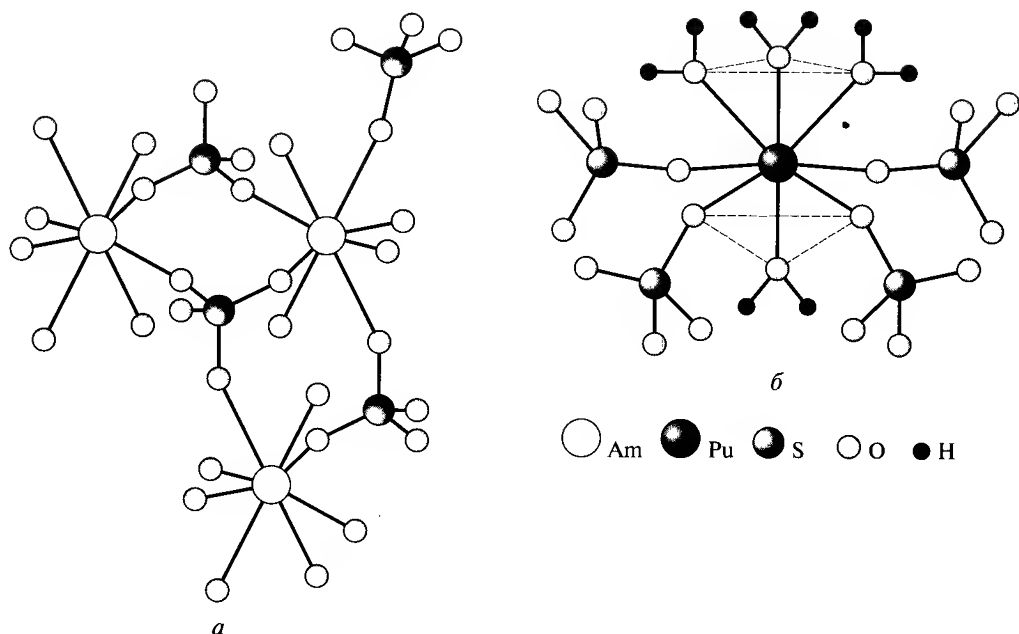


Рис. 10.22. Строение:

а — сульфата америция(III) $[Am_2(SO_4)_3(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (внешнесферные молекулы воды не показаны; атомы водорода не определены); *б* — сульфата плутония(IV) $Pu(SO_4)_2(H_2O)_4$

При нагревании до 600 °C соль обезвоживается, затем разлагается:



$$Am_2(SO_4)_3 \xrightarrow{700\,^\circ C} 2AmO_2 + 3SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Из раствора сульфата могут быть осаждены гидроксид, карбонат, оксалат. В растворе в избытке карбонат-ионов образуются комплексы, например состава $Na_3[Am(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$. Хотя степень окисления +3 более характерна для элементов-актиноидов начиная с америция, катионы нептуния(III) и плутония(III) в отсутствие окислителей также устойчивы в водных растворах. Например, взаимодействие плутония с концентрированной соляной кислотой приводит к сине-фиолетовому раствору трихлорида, из которого добавлением соответствующих анионов могут быть осаждены оксалат $Pu_2(C_2O_4)_3$ и фосфат $PuPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Из-за высокого заряда ионы актиноидов An^{3+} проявляют большую склонность к сольватации, гидролизу и полимеризации. Восстановительная активность солей An(III) понижается при движении по 5*f*-ряду.

Степень окисления +4 характерна для актиноидов от тория до калифорния. Наиболее устойчивы диоксиды AnO_2 и тетрафториды AnF_4. Желто-коричневый оксид PuO_2 со структурой флюорита выдерживает нагревание вплоть до 1 200 °C. Его синтезируют разложением гидроксида плутония(IV) или солей, например нитрата, в атмосфере кислорода:



$$Pu(NO_3)_4 \xrightarrow{800\,^\circ C} PuO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Полученный порошок спекают, нагревая в токе влажного водорода до 1 500 °С. Образующиеся таким образом таблетки плотностью 10,5—10,7 г/см^3 используют в качестве ядерного топлива. Диоксид плутония, нагретый до высоких температур, становится химически инертным; лишь в незначительной степени растворяется в кислотах. Лучшим способом перевода его в раствор служит сплавление с гидросульфатом $KHSO_4$, гидрофторидом KHF_2 или пероксидом натрия Na_2O_2.

Оранжево-коричневые растворы солей плутония(IV), содержащие акваионы $[Pu(H_2O)_9]^{4+}$, устойчивы в сильнокислой среде, например в 6 М HNO_3, но при разбавлении раствора диспропорционируют:



$$3Pu^{4+} + 2H_2O = 2Pu^{3+} + PuO_2{}^{2+} + 4H^+$$

Аналогичный ион нептуния медленно окисляется воздухом до NpO_2^+, а гидратированные ионы An^{4+} америция, кюрия и берклия обладают очень сильными окислительными свойствами и неустойчивы в водных растворах. Америций(IV) склонен к диспропорционированию, но может быть стабилизирован во фторидных комплексах.

Среди солей плутония(IV) наиболее важен розовый сульфат $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$*, используемый в качестве первичного стандарта при аналитическом определении плутония (рис. 10.22, *б*). Это вещество хорошо растворимо в воде, при 400—500 °С дегидратируется, превращаясь в безводную соль, а выше 600 °С разлагается до диоксида.

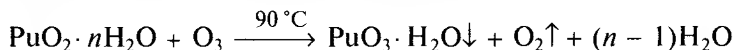
Оксалат-ионы осаждают из растворов $Pu(SO_4)_2$ оксалат $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, щелочи — студенистый бледно-зеленый осадок гидроксида $PuO_2 \cdot xH_2O$, а фторид-ионы — фторид PuF_4. В концентрированной азотной кислоте плутоний(IV) образует комплексные ионы $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$, которые кристаллизуются в виде солей щелочных металлов $K_2[Pu(NO_3)_6]$. Сернистый газ, гидроксиламин и желтая кровяная соль восстанавливают плутоний(IV) до соединений плутония(III):



$$2Pu(SO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O = Pu_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$$

Элементы от протактиния до америция существуют в степени окисления +5 в форме оксокатионов AnO_2^+, неустойчивых к диспропорционированию на AnO_2^{2+} и An^{n+} (n = 3 — Am; n = 4 — Np, Pu). Желтые растворы солей оксоамериция(V) быстро восстанавливаются до Am^{3+} под действием собственного α-излучения. Действием на растворы оксосолей нептуния(V) и плутония(V) аммиаком осаждают гидроксиды $AnO_2(OH)$.

В степени окисления +6 нептуний, плутоний и америций существуют в форме оксокатионов AnO_2^{2+}, построенных аналогично ионам уранила UO_2^{2+}. Например, розовые кристаллы нептунилнитрата $NpO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и желтовато-оранжевые плутонилнитрата $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ построены аналогично нитрату уранила, но являются более сильными окислителями (см. рис. 10.2). Именно поэтому соответствующие им гидроксиды получают не реакциями обмена, а окислением низших оксидов озоном**. Так, желто-оранжевый осадок гидрата $PuO_3 \cdot H_2O$ синтезируют окислением суспензии гидратированного диоксида озоном:



$$PuO_2 \cdot nH_2O + O_3 \xrightarrow{90\,°C} PuO_3 \cdot H_2O\downarrow + O_2\uparrow + (n-1)H_2O$$

---

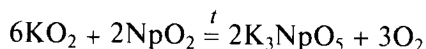
* *Jayadevan N. C., Singh Mudher K. D., Chackraburthy D. M.* // Z. Krist. — 1982. — Bd. 161. — S. 7.

** Для ионов плутонила в отличие от уранила не характерно образование мостиковых карбонатных и гидроксокомплексов; см.: *Bean A. C., Abney K., Scott B. L., Runde W.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 5209.

При нагревании до 200 °С вещество превращается в диоксид, отщепляя воду и кислород. Красно-коричневый гидроксид нептунила $NpO_2(OH)_2$ изоструктурен одной из модификаций гидроксида уранила.

Окислительная способность оксокатионов(VI) возрастает в ряду UO_2^{2+} — NpO_2^{2+} — PuO_2^{2+} — AmO_2^{2+}. Так, для восстановления уранилнитрата в водном растворе требуется сильный восстановитель, аналогичная соль нептунила может быть восстановлена гораздо легче, а ионы PuO_2^{2+} и особенно AmO_2^{2+} медленно восстанавливаются под действием собственного α-излучения. Для перевода солей плутония(IV) в плутонил PuO_2^{2+} требуется сильный окислитель, например периодат.

Для нептуния и плутония наряду с соединениями, структура которых подобна урану, известны и соединения в степени окисления +7, открытые советскими радиохимиками А.Д. Гельман и Н.Н. Кротом. При окислении плутонил-иона озоном в сильнощелочных растворах образуются соединения плутония(VII) в виде иона PuO_5^{3-}. Данная степень окисления более устойчива для нептуния. Так, соединения нептуния(VII) могут быть получены не только окислением озоном, но и твердофазно с использованием в качестве окислителя надпероксида калия:



$$6KO_2 + 2NpO_2 \overset{t}{=} 2K_3NpO_5 + 3O_2$$

Нептунат(VII) калия растворяется в воде с образованием зеленого раствора, в котором присутствуют тетраоксодигидроксоанионы $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, имеющие форму искаженного октаэдра (рис. 10.23, *а*)*. Их удалось закристаллизовать в виде соли с объемным трехзарядным катионом гексаамминкобальта(III)**. При понижении pH до 9 выпадает черный осадок гидроксида $NpO_2(OH)_3$, который в кислотной среде переходит в катионы NpO_2^{3+} и NpO_3^{+}. Нептунаты(VII) являются сильными окислителями, по силе близкими к персульфату. Плутонаты(VII) окисляют воду, выделяя кислород.

В некоторых странах из отработанного ядерного топлива выделяют плутоний. После удаления из реактора топливо несколько лет выдерживают в свинцовых контейнерах, чтобы его радиоактивность, вызванная присутствием короткоживущих радионуклидов, в первую очередь иода-131 с периодом полураспада 8 сут, уменьшилась. Затем топливо растворяют в 50%-й азотной кислоте, окисляющей уран до нитрата уранила, а плутоний — до нитрата плутония(IV). Эти соединения отделяют от следов других трансурановых элементов экстракцией трибутилфосфатом в керосине. Уран и плутоний разделяют, основываясь на том, что по окислительным свойствам Pu(IV) заметно превосходит U(VI): он восстанавливается до солей плутония(III) гидразином, гидроксиламином или сульфаматом железа(II) $Fe(NH_2SO_3)_2$. Восстановление плутония сопровождается увеличением степени ионности его соединений, что приводит к их переходу из керосинового слоя, содержащего трибутилфосфат, в водные вытяжки. Нитрат уранила остается в керосине. Его кристаллизуют и разлагают до оксида. Плутоний(III) окисляют до плутония(IV), осаждают в виде оксалата, разложением которого получают диоксид (рис. 10.24).

Устойчивость высших степеней окисления в ряду U—Np—Pu—Am последовательно убывает. Если для урана наиболее устойчива степень окисления +6, то для нептуния +5, для плутония +4, для америция и следующих за ним

---

* *Matonic J. H., Scott B. L., Neu M. P.* // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40. — P. 2638.

** *Григорьев М. С., Гулев Б. Ф., Крот Н. Н.* // Радиохимия. — 1986. — Т. 28. — С. 690.

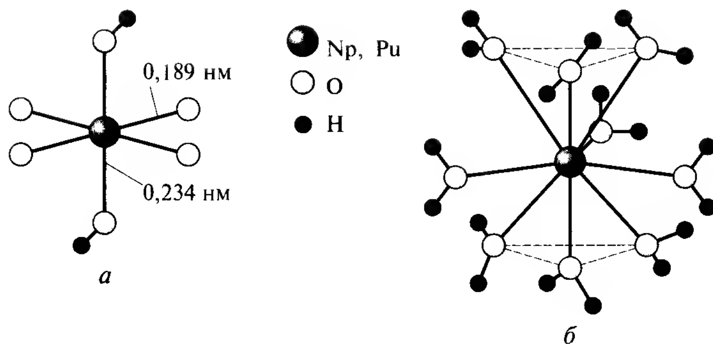


Рис. 10.23. Строение:

а — иона $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ в кристаллической структуре $[Co(NH_3)_6][NpO_4(OH)_2]$; *б* — иона $[Pu(H_2O)_9]^{3+}$ в кристаллической структуре $[Pu(H_2O)_9](CF_3SO_3)_3$

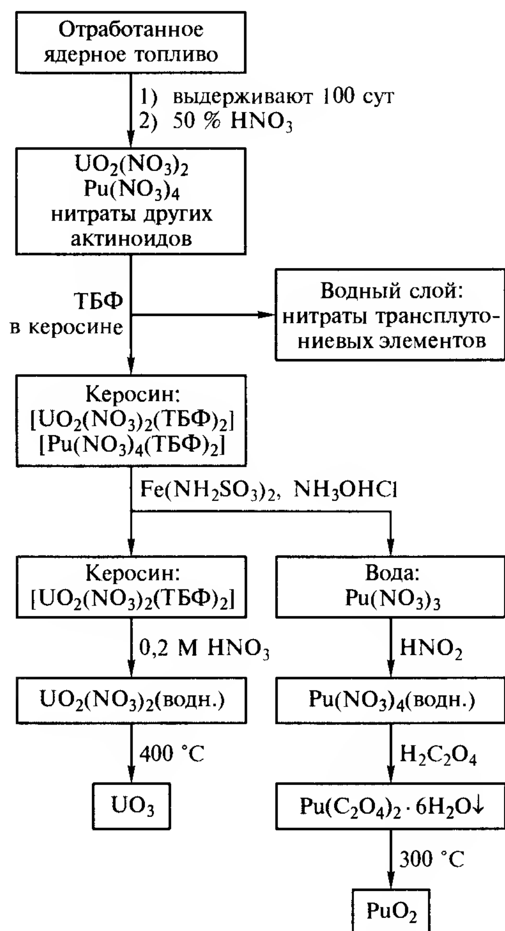


Рис. 10.24. Выделение урана и плутония из отработанного ядерного топлива

актинидов +3. Для элементов конца 5*f*-ряда получены также соединения в степени окисления +2. Например, дихлорид калифорния, образующийся при восстановлении трихлорида водородом (700 °С) или металлом:



$$Cf(кр.) + 2CfCl_3(кр.) = 3CfCl_2(кр.);\ \Delta_r H^\circ = -77\ кДж/моль$$

по свойствам близок дигалогенидам лантаноидов (см. гл. 9) и подобно им плавится без разложения. Аналогичное соединение америция, расположенного левее калифорния в Периодической таблице, напротив, неустойчиво к диспропорционированию и может быть сохранено лишь ограниченное время в атмосфере аргона. Изучению химии элементов, расположенных правее калифорния, препятствует отсутствие долгоживущих изотопов, реакции проводят с образцами, содержащими всего несколько тысяч атомов. Доказано, что ионы Md^{2+} и No^{2+} в водных растворах устойчивы. Подобно барию и европию(II) менделевий(II) может быть осажден в виде сульфата $MdSO_4$, что используют для его отделения от других актиноидов.

Сверхтяжелые элементы

Мейтнерий, дармштадтий, рентгений и еще не названный элемент с порядковым номером 112 завершают переходный 6*d*-ряд (рис. 10.25). Релятивистские расчеты, проведенные для рентгения, показали, что степени окисления +3 и +5 для него должны быть более устойчивы, чем для золота, а степень окисления +1, наоборот, не характерна. Благодаря релятивистским эффектам 7*s*-орбиталь атома элемента 112, как предсказывают теоретики, должна быть настолько устойчивой, что этот элемент скорее будет аналогом инертного газа радона, чем ртути. Пока это не удается проверить из-за крайне малого времени жизни полученных нуклидов.

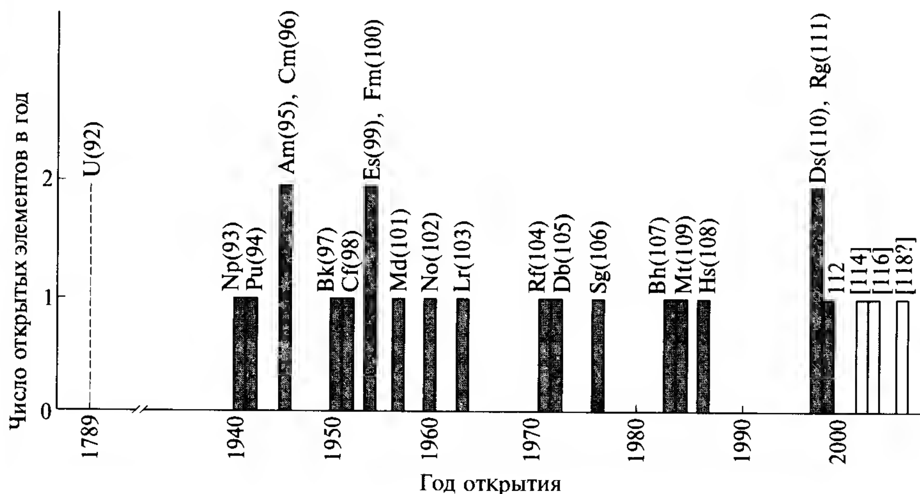


Рис. 10.25. Открытие новых элементов за последние 50 лет

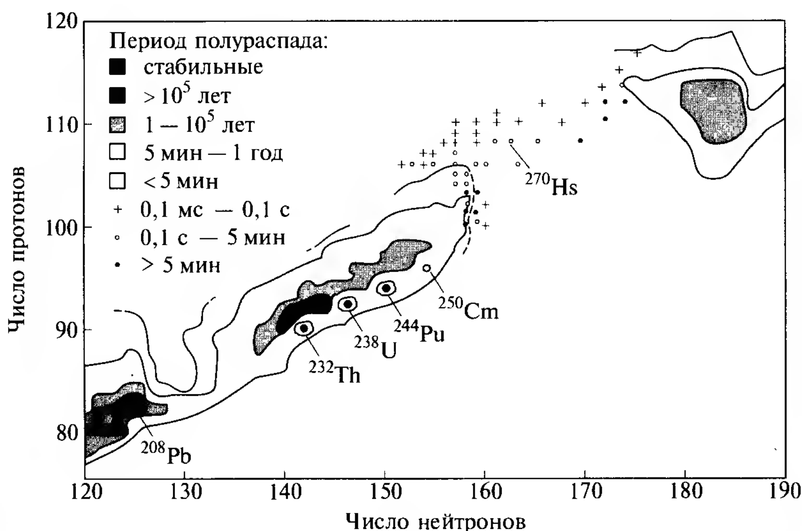


Рис. 10.26. Устойчивость ядер тяжелых элементов в зависимости от числа протонов и нейтронов

Основываясь на простой экстраполяции периодов полураспада уже полученных трансактиноидов, т.е. элементов с порядковыми номерами более 103, можно было бы ожидать, что их ядра окажутся еще менее устойчивыми. Однако расчеты, проведенные в 1960-е гг. и основанные на предположении о существовании полностью заполненных ядерных оболочек, показали устойчивость ядер, содержащих 114 и 126 протонов и 184 нейтрона. Таким образом, анализируя

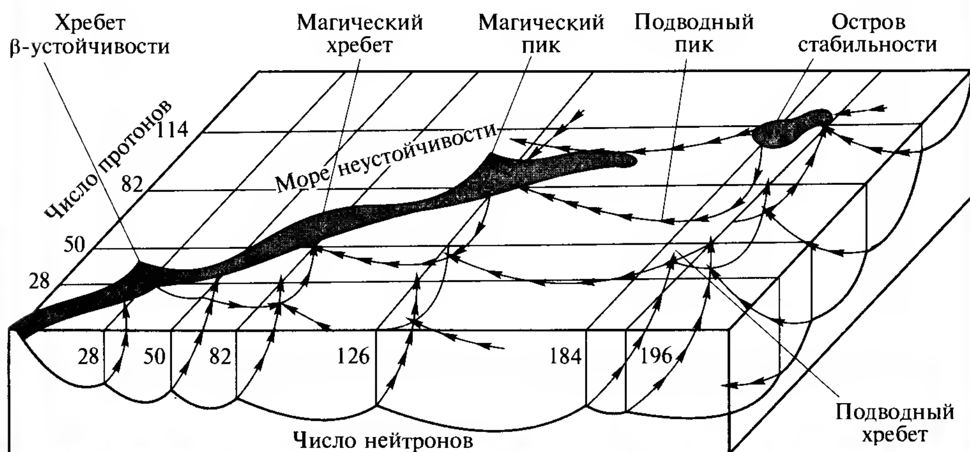


Рис. 10.27. Известные и предсказываемые области ядерной устойчивости, окруженные «морем неустойчивости»

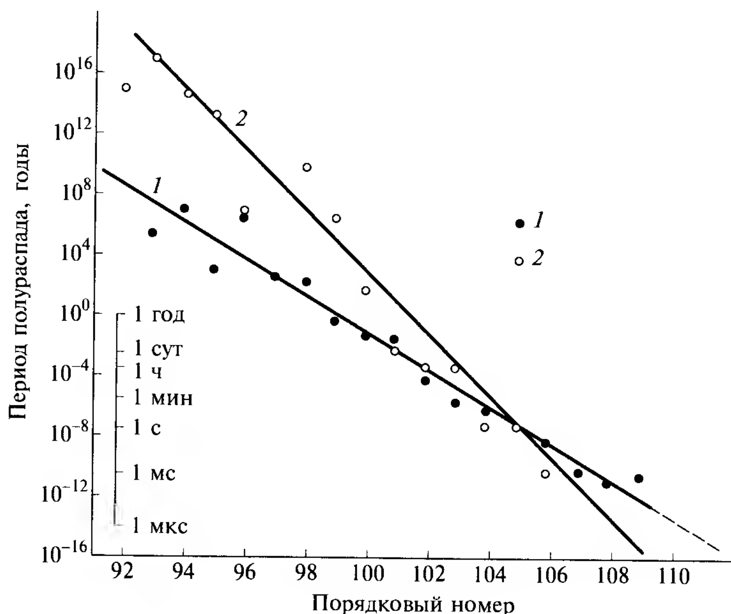


Рис. 10.28. Времена жизни актиноидов и трансактиноидов при α-распаде (*1*) и спонтанном делении ядра (*2*)

зависимость числа протонов в ядре от числа нейтронов (рис. 10.26, 10.27), можно ожидать наличия «островков стабильности» в районе ядер $^{298}114$ и $^{293}118$. Для первого предсказан период полураспада около 12 мин. В настоящее время предполагают существование целого семейства сверхтяжелых нуклидов с периодами полураспада до 50 лет. Насколько верны эти прогнозы, покажет будущее. В последние годы появились сообщения о синтезе элементов $^{288}114$ с периодом полураспада около 3 с, гассия-270 с периодом полураспада 5 с и нуклида $^{292}116$ с периодом полураспада 0,05 с. Все они еще далеки от «острова стабильности»*.

Дальнейший рост заряда ядра в определенный момент должен неизбежно привести к нарушению устойчивости электронных оболочек и, таким образом, к разрушению атома. Это означает существование «критического значения» заряда ядра, т.е. завершение Периодической системы. Современные гипотезы называют «критическим» заряд ядра в интервале от 170 до 210. Однако, возможно, что элементы с такими высокими порядковыми номерами не смогут быть получены из-за неустойчивости их ядер (рис. 10.28).

---

* *Seaborg G. T.* // J. Chem. Educ. — 1969. — V. 46. — P. 626; *Cotton S.A.* // Chem. Soc. Rev. — 1996. — P. 219; *Seaborg G.T.* // Acc. Chem. Res. — 1995. — V. 28. — P. 257; *Herrman G.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1988. — V. 27. — P. 1417.

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения ядерных реакций образования протактиния-231 из урана-235, если известно, что атом урана последовательно подвергается α- и β-распаду. Какой изотоп протактиния образуется при аналогичных превращениях урана-238?

2. Октагидрат хлорида тория при нагревании до 100 °С гидролизуется в собственной кристаллизационной воде, превращаясь в основный хлорид. Напишите уравнение реакции и предложите способ обезвоживания гидрата хлорида тория.

3. Согласны ли вы с тезисом, что химия урана напоминает химию элементов 6-й группы? Мотивируйте свой ответ.

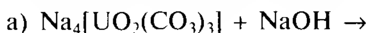
4. Сравните строение, физические и химические свойства гексафторидов серы и урана. Объясните причины сходства и различия.

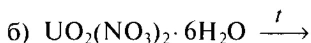
5. Исходя из диаграммы Латимера для pH 0 (см. приложение к т. 1): а) рассчитайте значение $E°(UO_2^{2+}/U^{4+})$ при pH 0 и при pH 3; б) определите, устойчив ли ион диоксоурана(V) к диспропорционированию при разных значениях кислотности среды; в) определите, будет ли ион U^{3+} разлагать воду, если известен потенциал полуреакции $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$, $E° = -0{,}828$ В. (Ответ: +0,33 В; −0,03 В.)

6. Выделите из уранинита чистый оксид урана(IV), используя на первой стадии кислотное вскрытие (обработку концентрата уранинита раствором серной кислоты в присутствии диоксида марганца в качестве окислителя).

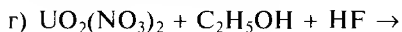
7. Предложите способ выделения урана из минерала ванденбрандеита, представляющего собой гидратированный уранат меди(II) $CuUO_4 \cdot 2H_2O$.

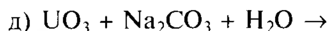
8. Напишите уравнения реакций:


а) $Na_4[UO_2(CO_3)_3] + NaOH \rightarrow$

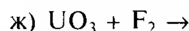

б) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{t}$

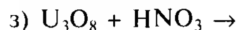

в) $UO_2Cl_2 + SnCl_2 + HCl \rightarrow$


г) $UO_2(NO_3)_2 + C_2H_5OH + HF \rightarrow$


д) $UO_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$


е) $UO_3 + NH_4HF_2 \rightarrow$


ж) $UO_3 + F_2 \rightarrow$

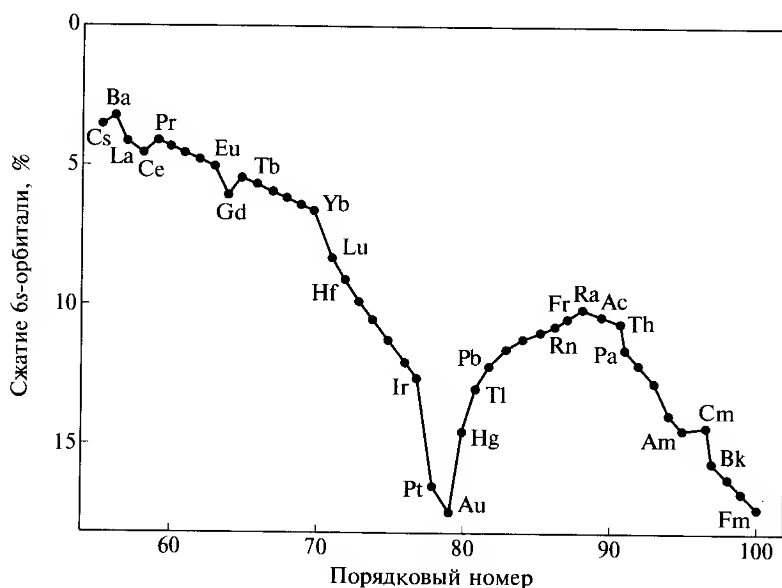

з) $U_3O_8 + HNO_3 \rightarrow$


и) $U + NaOH + H_2O_2 \rightarrow$

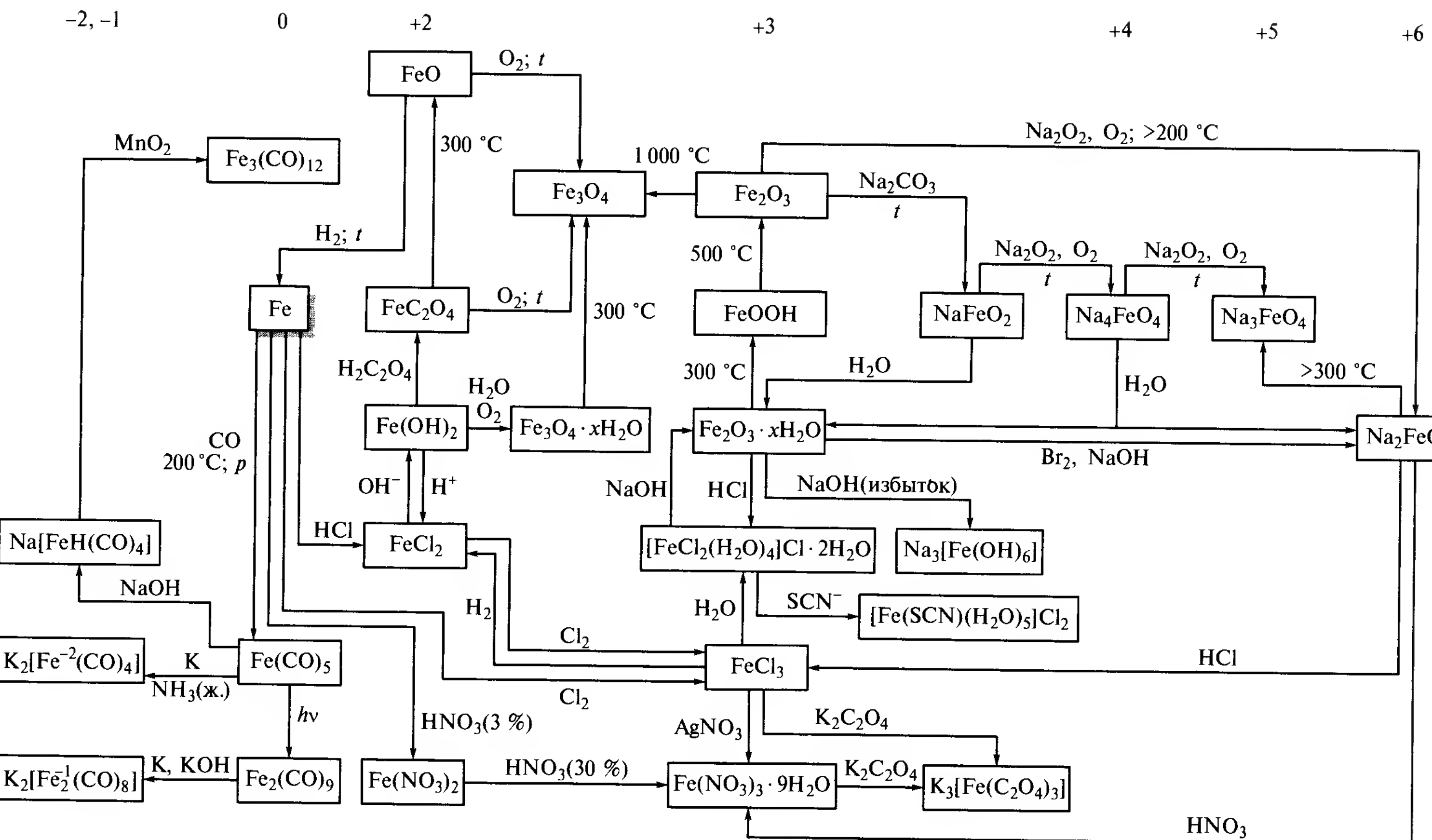
ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

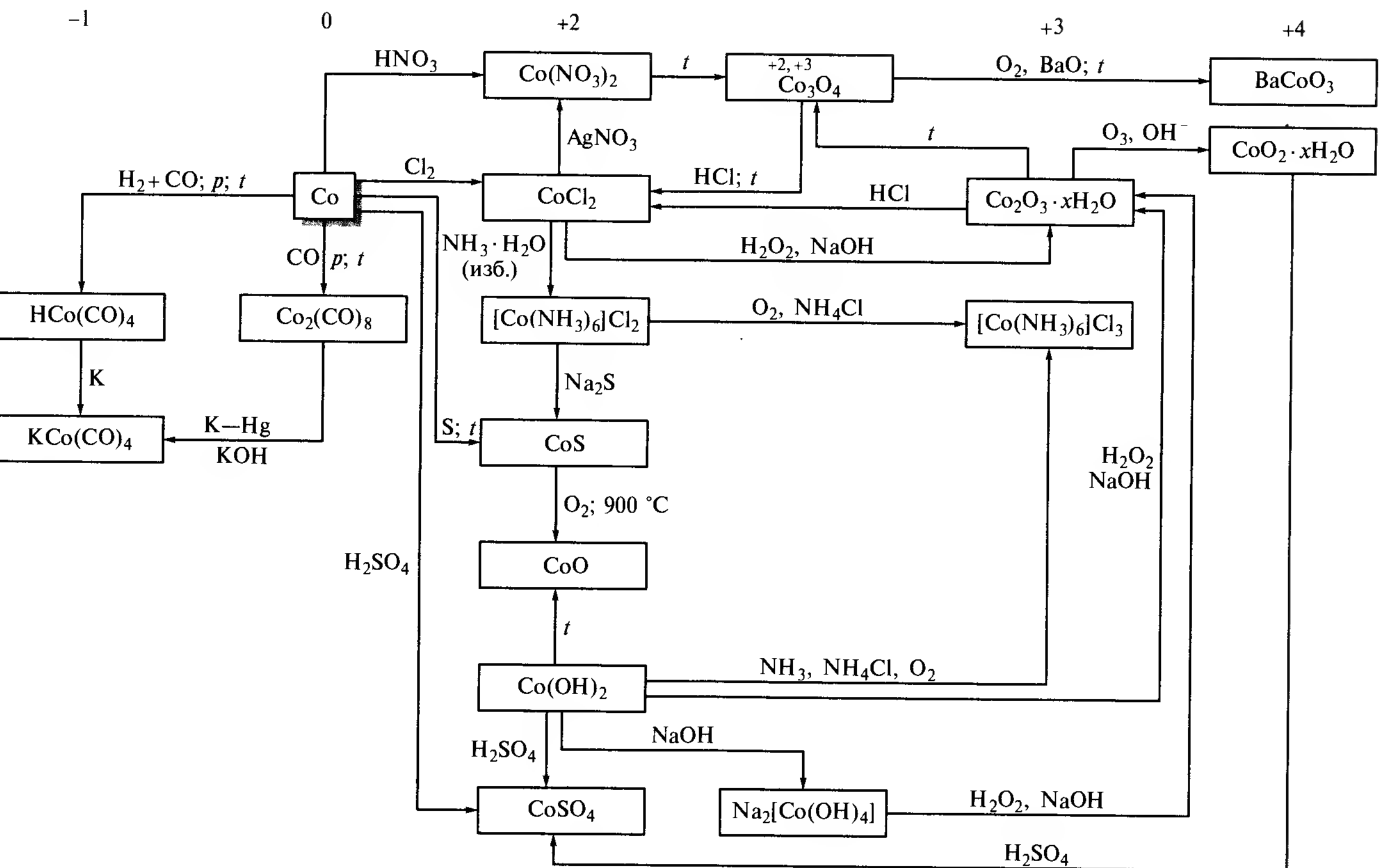
Относительное релятивистское сжатие 6*s*-орбитали элементов VI, VII периодов (0 % означает отсутствие сжатия)



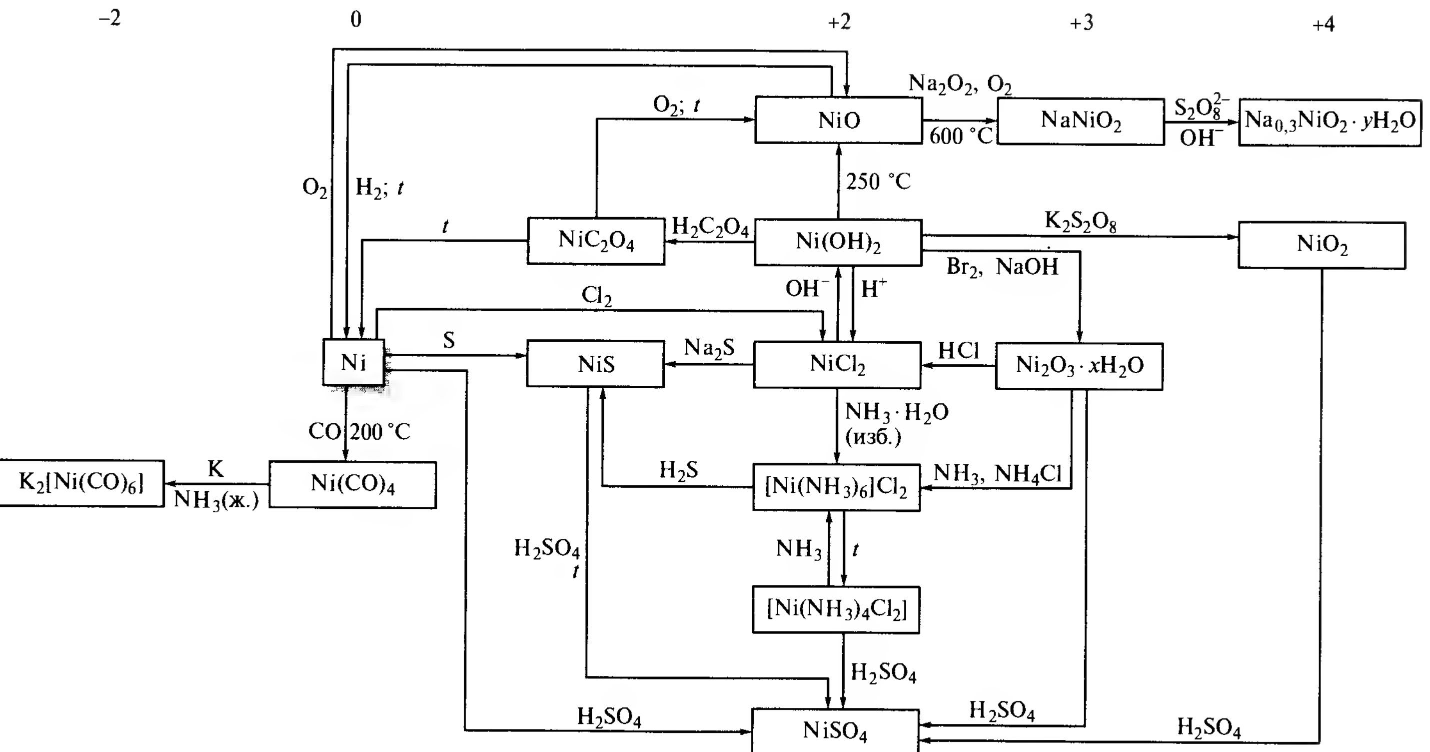
Химические свойства железа и его соединений



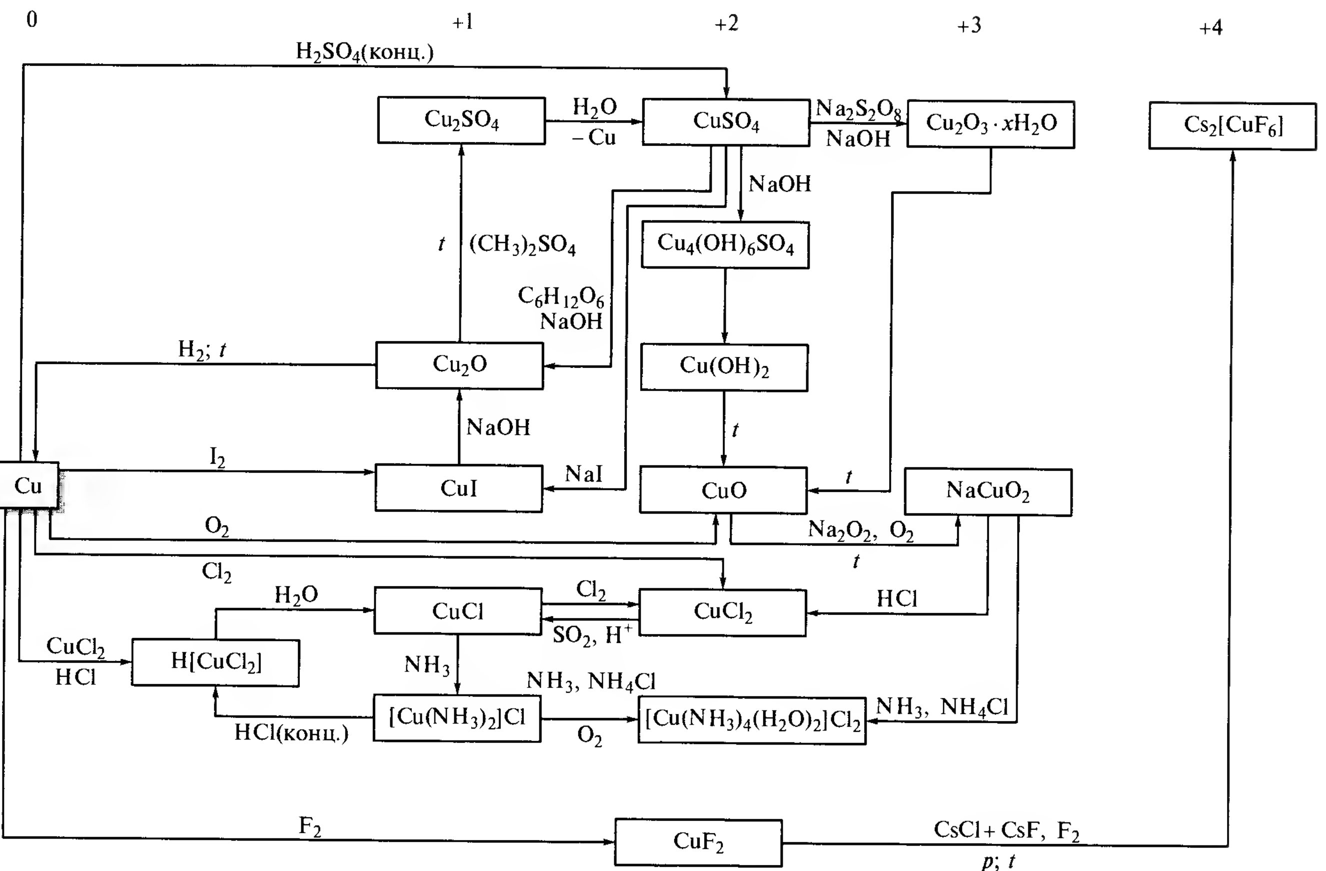
Химические свойства кобальта и его соединений



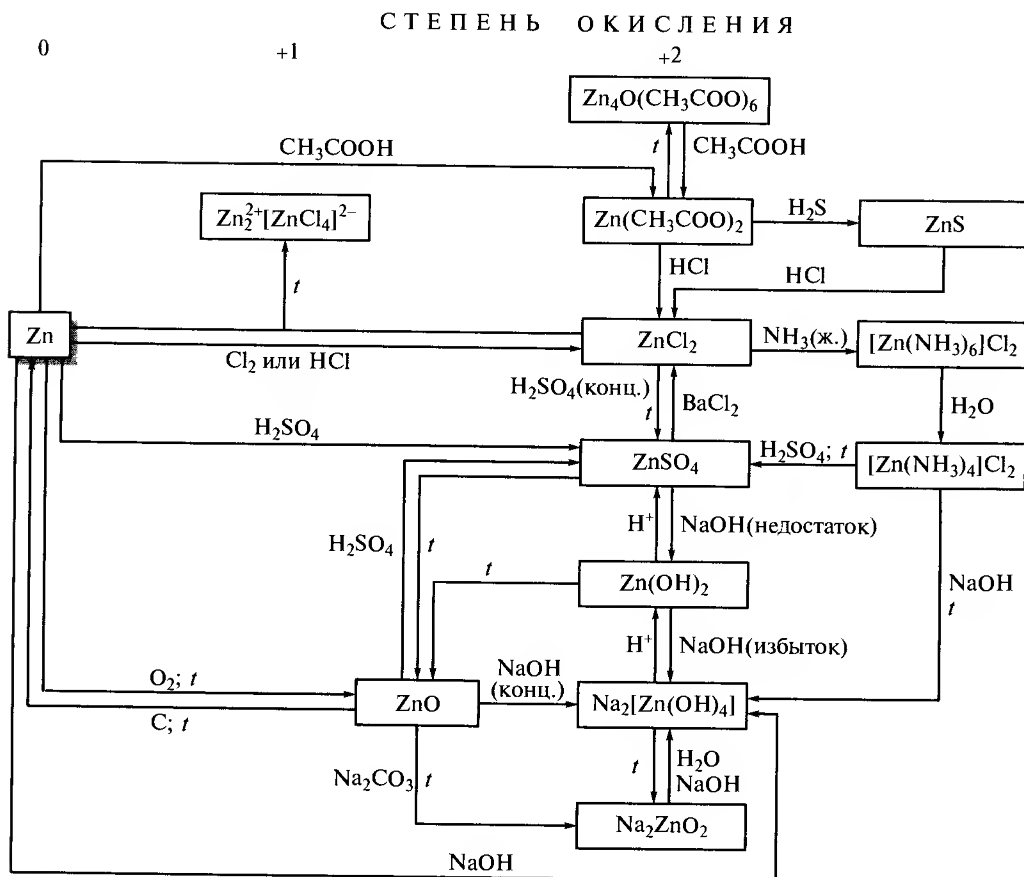
Химические свойства никеля и его соединений



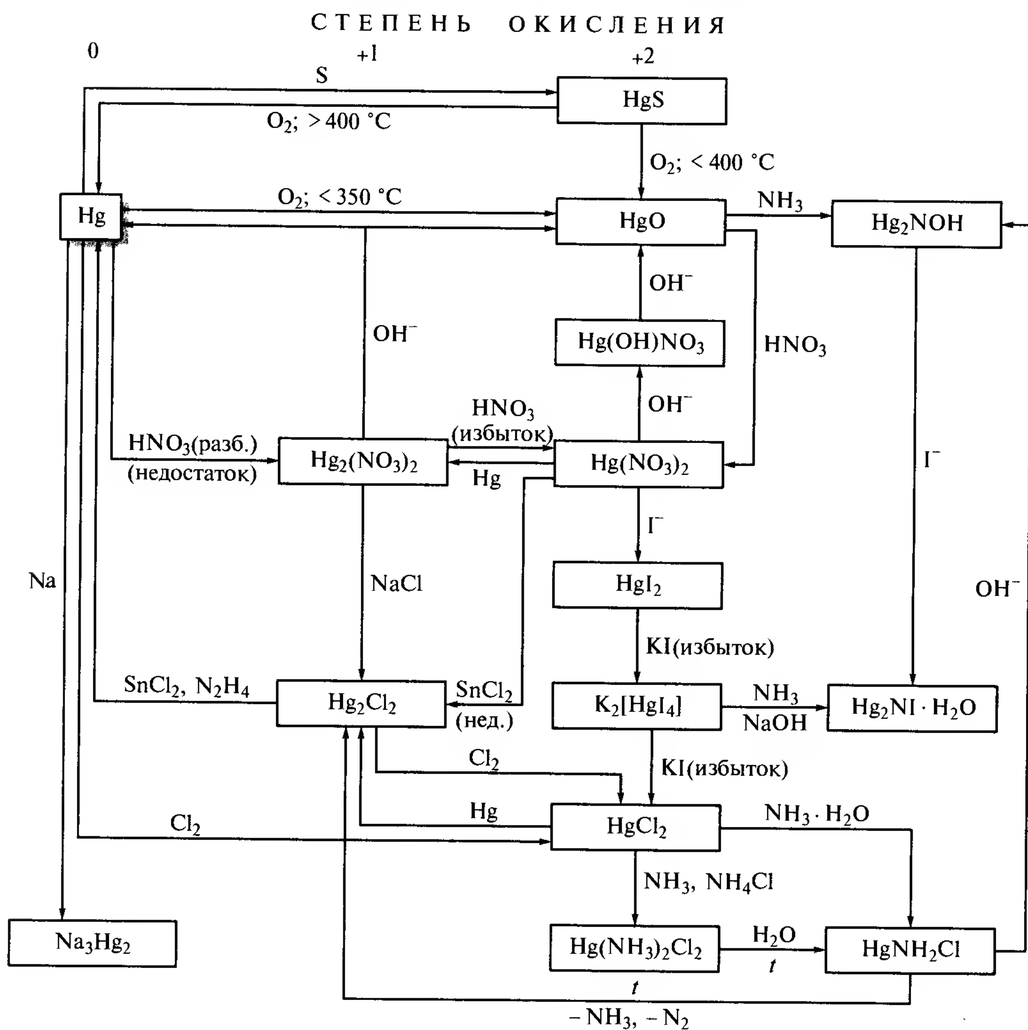
Химические свойства меди и ее соединений



Химические свойства цинка и его соединений



Химические свойства ртути и ее соединений



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Справочнннки и энциклопедии

Бацанов С. С. Структурная химия, факты и зависимости / С. С. Бацанов. — М. : Диалог-МГУ, 2000.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — 6-е изд. — М. : Химия, 1989.

Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. — Л. : Недра, 1985.

Свойства неорганических соединений / под ред. В. А. Рабиновича. — Л. : Химия, 1983.

Свойства элементов / под ред. М. Е. Дрица. — М. : Металлургия, 1997.

Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов / М. П. Славинский. — М. : Металлургиздат, 1952.

Современное естествознание : энциклопедия : т. 3 : Физическая химия ; т. 6 : Общая химия ; т. 10 : Современные технологии : в 10 т. / под ред. В. Н. Сойфера. — М. : Магистр-Пресс, 1999—2001.

Справочник по редким металлам / пер. с англ. под ред. В. Е. Плющева. — М. : Мир, 1965.

Справочник химика : т. 2, 3. — 2-е изд. — М. : Химия, 1963—1965.

Химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Рос. энциклопедия, 1988—1999.

Эмсли Дж. Элементы / Дж. Эмсли. — М. : Мир, 1993.

Учебная литература

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — 3-е изд. — М. : Высш. шк., 1998.

Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии / Д. Джонсон. — М. : Мир, 1985.

Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 1992.

Киперт Д. Неорганическая стереохимия / Д. Киперт. — М. : Мир, 1985.

Коттон Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. — М. : Мир, 1979.

Коттон Ф. Современная неорганическая химия : в 3 т. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. — М. : Мир, 1969.

Методы и достижения бионеорганической химии. — М. : Мир, 1978.

Некрасов Б. В. Основы общей химии : в 2 т. / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1973.

Некрасов Б. В. Учебник общей химии / Б. В. Некрасов. — 4-е изд. — М. : Химия, 1981.

Неорганическая биохимия : в 2 т. / под ред. Г. Эйхгорна. — М. : Мир, 1978.

Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов : в 2 ч. / У. Пирсон. — М. : Мир, 1977.

Посон П. Химия металлоорганических соединений / П. Посон. — М. : Мир, 1970.

Редкие и рассеянные элементы : в 3 т. / под ред. С. С. Коровина. — М. : МИСИС, 1996—2003.

Степин Б. Д. Неорганическая химия / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. — М. : Высш. шк., 1994.

Суворов А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб. : Химия, 1997.

Сыркин В. Г. Карбонилы металлов / В. Г. Сыркин. — М. : Химия, 1983.
Тредвел Ф. П. Качественный анализ / Ф. П. Тредвел, В. Т. Голл. — М. ; Л. : Госхимиздат, 1946.
Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия : в 2 т. / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев, А. Ю. Цивадзе. — М. : Химия, 2001.
Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах / Н. Я. Турова. — М. : Высший химический колледж РАН, 1999.
Уайэтт О. Металлы. Керамики. Полимеры / О. Уайэтт, Д. Дью-Хьюз. — М. : Атомиздат, 1979.
Угай Я. А. Введение в химию полупроводников / Я. А. Угай. — 2-е изд. — М. : Высш. шк., 1975.
Угай Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. — М. : Высш. шк., 1997.
Уэллс А. Структурная неорганическая химия : в 3 т. / А. Уэллс. — М. : Мир, 1987.
Хаускрофт К. Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002.
Химическая технология неорганических веществ : в 2 т. / под ред. Т. Г. Ахметова. — М. : Высш. шк., 2002.
Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов / М. Хьюз. — М. : Мир, 1983.
Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. — М. : Химия, 1987.
Шрайвер Д. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. — М. : Мир, 2004.
Эггинс Б. Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ / Б. Р. Эггинс. — М. : Химия, 1976.
Guo Z. Metals in Medicine / Z. Guo, P. J. Sadler // Angew. Chem. Int. Ed. — 1999. — V. 38. — P. 1512.

Практические руководства

Батаева Е. В. Методика демонстрационного эксперимента к курсу общей и неорганической химии / Е. В. Батаева, В. Б. Бернард. — М. : МАКС-Пресс, 2002.
Борнеман Г. Неорганические препараты / Г. Борнеман. — Л. : Госхимтехиздат, 1934.
Веселовский С. Ф. Стеклодувное дело / С. Ф. Веселовский. — М. : Изд-во АН СССР, 1952.
Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. — М. : Химия, 1973.
Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии / под ред. Б. Д. Степина. — М. : Владос, 2004.
Захаров Л. Н. Начала техники лабораторных работ / Л. Н. Захаров. — Л. : Химия, 1981.
Иванова М. А. Химический демонстрационный эксперимент / М. А. Иванова, М. А. Кононова. — 2-е изд. — М. : Высш. шк., 1984.
Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы / Ю. В. Карякин. — 2-е изд. — М. : Химия, 1947.
Карякин Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. — 4-е изд. — М. : Химия, 1974.
Ключников Н. Г. Неорганический синтез / Н. Г. Ключников. — М. : Просвещение, 1983.
Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу / Н. Г. Ключников. — 2-е изд. — М. : Химия, 1965.
Лепинь Л. К. Неорганический синтез / Л. К. Лепинь. — М. : Госхимтехиздат, 1932.
Лернер И. М. Указатель препаративных синтезов неорганических, комплексных и элементоорганических соединений / И. М. Лернер, А. А. Гонор. — Л. : Химия, 1986.

Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии / Г. Лукс. — М. : Мир, 1965.

Новаковский М. С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений / М. С. Новаковский. — Харьков : Изд-во ХГУ, 1972.

Правдин П. В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла и фарфора : справочник / П. В. Правдин. — М. : Химия, 1988.

Практикум по неорганической химии / под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Издательский центр «Академия», 2004.

Рапопорт Ф. М. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская. — М. : ГНТИХЛ, 1963.

Рачинский Ф. Ю. Техника лабораторных работ / Ф. Ю. Рачинский, М. Ф. Рачинская. — Л. : Химия, 1988.

Рейнбольд Г. Техника химического демонстрационного эксперимента / Г. Рейнбольд. — М. : ОНТИ, 1935.

Руководство по неорганическому синтезу : в 6 т. / под ред. Г. Брауэра. — М. : Мир, 1985.

Руководство по неорганическому синтезу / [И. Г. Горичев и др.] — М. : Химия, 1997.

Свиридов В. В. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Е. И. Василевская, Н. В. Логинова. — Минск : Изд-во БГУ, 2000.

Свиридов В. В. Неорганический синтез / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Е.И. Василевская. — Минск : Універсіеэцкае, 2000.

Спицын В. И. Руководство к лекционным демонстрациям по неорганической химии / В. И. Спицын, Н. А. Субботина, Н. А. Санталова. — М. : Изд-во МГУ, 1977.

Степин Б. Д. Техника лабораторного эксперимента в химии / Б. Д. Степин. — М. : Химия, 1999.

Фоулз Г. Лекционные опыты по химии / Г. Фоулз. — М. : Учпедгиз, 1962.

Girolami G. S. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry / G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici. — Sausalito : University Science Books, 1999.

Hecht H. Präparative Anorganische Chemie / H. Hecht. — Berlin : Sprinter-Verlag, 1951.

Inorganic Experiments / ed. J. D. Woolins. — 2nd ed. — Weinheim : Wiley-VCH, 2003.

Inorganic Synthesis : v. 1—34. — N.Y. : Wiley, 1946—2004.

Schubert U. Synthesis of Inorganic Materials / U. Schubert, N. Hüsing. — 2nd ed. — Weinheim : Wiley-VCH, 2004.

Vanino L. Präparative Chemie : Bd. 1 : Anorganischer Teil / L. Vanino. — Stuttgard : Ferdinand Enke, 1925.

Сборники задач и упражнений

Айлетт Б. Задачи и упражнения по неорганической химии / Б. Айлетт, Б. Смит. — М. : Мир, 1967.

Ардашникова Е. И. Вопросы и задачи к курсу неорганической химии / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм. — М. : Изд-во МГУ, 2000.

Ахметов Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. — 2-е изд. — М. : Высш. шк., 1988.

Коренев Ю. М. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями. — Ю. М. Коренев, А. Н. Григорьев, Н. Н. Желиговская, К. М. Дунаева. — М. : Мир, 2004.

Штраусс С. Решебник к учебнику «Неорганическая химия» Д. Шрайвера, П. Эткинса / С. Штраусс. — М. : Мир, 2005.

Литература по истории неорганической химии

Агрикола Г. О горном деле и металлургии / Г. Агрикола. — М. : Изд-во АН СССР, 1962.

Данилевский В. В. Русское золото. История открытия и добычи до середины XIX в. / В. В. Данилевский. — М. : Изд-во АН СССР, 1959.

Естественно-научные знания в Древней Руси. — М. : Наука, 1980.

Жеребцов А. Тайны алхимиков и секретных обществ / А. Жеребцов. — М. : Вече, 1999.

Зеленин К. Н. Нобелевские лауреаты по химии за 100 лет / К. Н. Зеленин, А. Д. Ноздрачев, Е. Л. Поляков. — СПб. : Гуманистика, 2003.

Капустинский А. Ф. Очерки по истории неорганической и физической химии в России / А. Ф. Капустинский. — М. : Изд-во АН СССР, 1949.

Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX в. : в 4 т. / П. М. Лукьянов. — М. : Изд-во АН СССР, 1948—1955.

Марфунин А. С. История золота / А. С. Марфунин. — М. : Наука, 1987.

Онаев И.А. Медь в истории цивилизации / И. А. Онаев, Б. К. Жакибаев. — Алма-Ата : Наука, 1983.

Популярная библиотека химических элементов : в 2 т. / [сост. В. В. Станцо, М. Б. Черненко.]. — 3-е изд. — М. : Наука, 1983.

Рабинович В.Л. Алхимия как феномен средневековой культуры / В. Л. Рабинович. — М. : Наука, 1979.

Соловьев Ю. И. Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова / Ю. И. Соловьев. — М. : Наука, 1993.

Фестер Г. История химической техники / Г. Фестер. — Харьков : ОНТИ, 1938.

Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии от древнейших времен до начала XIX века / Н. А. Фигуровский. — М. : Наука, 1969.

Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии / Н. А. Фигуровский. — М. : Наука, 1979.

Фигуровский Н.А. Открытие химических элементов и происхождение их названий / Н. А. Фигуровский. — М. : Наука, 1970.

Щавинский В.А. Очерки по истории техники живописи и технологии красок в Древней Руси / В. А. Щавинский. — М. ; Л. : ОГИЗ, 1935.

Дополнительная литература

К главе 1:

Агафошин Н. П. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева / Н. П. Агафошин. — М. : Просвещение, 1973.

Басоло Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон. — М. : Мир, 1966.

Головня В.А. Основные понятия химии комплексных соединений / В. А. Головня, И. А. Федоров. — М. : Изд-во АН СССР, 1961.

Гарел Д. Колебательные химические реакции / Д. Гарел, О. Гарел. — М : Мир, 1988.

Грей Г. Электроны и химическая связь / Г. Грей. — М. : Мир, 1967.

Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. — Л. : Химия, 1971.

Желиговская Н. Н. Химия комплексных соединений / Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев. — М. : Высш. шк., 1966.

Кендлин Дж. Реакции координационных соединений переходных металлов / Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон. — М. : Мир, 1970.

Кукушкин В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин. — Л. : Наука, 1990.

Костромина Н.А. Химия координационных соединений / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик. — М. : Высш. шк., 1990.

Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. — Л. : Химия, 1987.

Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. — М. : Химия, 1986.

Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений : в 2 т. / Э. Ливер. — М. : Мир, 1987.

Лэнгфорд К. Процессы замещения лигандов / К. Лэнгфорд, Г. Грей. — М. : Мир, 1966.

Льюис Дж. Современная химия координационных соединений / Дж. Льюис, Р. Уилкинс. — М. : Изд-во иност. лит., 1963.

Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. — М. : Атомиздат, 1979.

Прямой синтез координационных соединений / под ред. В.В. Скопенко. — Киев : Вентури, 1997.

Терни Т. Механизмы реакций окисления—восстановления / Т. Терни. — М. : Мир, 1968.

Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурой фаз Лавеса / М.Ю. Теслюк. — М. : Металлургиздат, 1969.

Тоуб М. Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб. — М. : Мир, 1975.

Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков. — М. : Изд-во МГУ, 1974.

Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов / Д. Цудзи. — М. : Химия, 1979.

Юм-Розери В. Структура металлов и сплавов / В. Юм-Розери, Г.В. Рейнор. — М. : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1959.

Jones C.J. *d*- and *f*-Block Chemistry / C.J. Jones. — London : Royal Society of Chemistry, 2001.

К главе 2:

Блюменталь У.Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь. — М. : Изд-во иност. лит., 1963.

Диоксид гафния и его соединения с оксидами РЗЭ / под ред. Э.К. Келера. — Л. : Наука, 1984.

Металлургия циркония и гафния / под ред. Л.Г. Нехамкина. — М. : Металлургия, 1974.

Ролстен Р.Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов / Р.Ф. Ролстен. — М. : Металлургия, 1968.

Тарасов А.В. Металлургия титана / А.В. Тарасов. — М. : Академкнига, 2003.

Титан / под ред. В.А. Гарматы. — М. : Металлургия, 1983.

Филд Р. Органическая химия титана / Р. Филд, П. Коуб. — М. : Мир, 1969.

Шека И.А. Химия гафния / И.А. Шека, К.Ф. Карлышева. — Киев : Наук. думка, 1972.

К главе 3:

Волков В.Л. Ксерогели простых и сложных поливанадатов / В.Л. Волков, Г.С. Захарова, В.Б. Бондаренка. — Екатеринбург : Институт химии твердого тела РАН, 2001.

Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия / В.Л. Волков. — Свердловск : Уральский научный центр АН СССР, 1987.

Вольнов И.И. Пероксокомплексы ванадия, ниобия, тантала / И.И. Вольнов. — М. : Наука, 1987.

Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала / И.М. Гибало. — М. : Наука, 1967.

Гончаренко А.С. Электрохимия ванадия и его соединений / А.С. Гончаренко. — М. : Металлургия, 1969.

Кузминов Ю. С. Ниобат и танталат лития / Ю.С.Кузминов. — М. : Наука, 1975.
Ростокер У. Металлургия ванадия / У.Ростокер. — М. : Изд-во иностр. лит., 1959.
Фотиев А.А. Ванадаты двухвалентных металлов / А.А. Фотиев, В.К.Трунов, В.Д.Журавлев. — М. : Наука, 1985.
Фотиев А.А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства / А.А.Фотиев, Б.Д.Слободин. — М. : Наука, 1988.
Фотиев А.А. Оксидные ванадиевые бронзы / А.А. Фотиев, В.Л.Волков, В.К.Капустин. — М. : Наука, 1978.
Clark R.J.H. The Chemistry of Titanium and Vanadium. An Introduction to the Chemistry of the Early Transition Elements / R.J.H. Clark. — N. Y. : Elsevier, 1968.
Fairbrother F. The Chemistry of Niobium and Tantalum / F. Fairbrother. N. Y. : Elsevier, 1977.

К главе 4:

Авербух Т.Д. Технология соединений хрома / Т.Д.Авербух, П.Г.Павлов. — М. : Химия, 1973.
Галогениды молибдена / [А.А.Опаловский и др.]. — Новосибирск : Наука, 1972.
Зеликман А. Н. Вольфрам / А.Н.Зеликман, Л.С.Никитина. — М. : Металлургия, 1978.
Зеликман А. Н. Молибден / А.Н.Зеликман. — М. : Металлургия, 1970.
Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А.Н.Зеликман, Б.Г.Коршунов. — М. : Металлургия, 1991.
Коттон Ф.А. Кратные связи металл—металл / Ф.А.Коттон, Р.Уолтон. — М. : Мир, 1985.
Лякишев Н.П. Металлургия хрома / Н.П.Лякишев, М.И.Гасик. — М. : Элиз, 1999.
Неорганические соединения хрома : справочник / [сост. В.А.Рябин и др.]. — Л. : Химия, 1981.
Никитина Е.А. Гетерополисоединения / Е.А.Никитина. — М. : ГНТИХЛ, 1962.
Перельман Ф.М. Молибден и вольфрам / Ф.М.Перельман, П.Я.Зворыкин. — М. : Наука, 1968.
Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена / М.А.Порай-Кошиц, Л.О.Атовмян. — М. : Наука, 1974.
Салли А. Хром / А.Салли, Э.Брэндз. — М. : Мир, 1973.
Роде Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы / Т.В.Роде. — М. : Изд-во АН СССР, 1962.
Chromium : v. 1 : Chemistry of Chromium and its Compounds. London : Chapman and Hall, 1956.

К главе 5:

Авалиани Г.А. Марганец / Г.А.Авалиани. — М. : Госгеолиздат, 1953.
Коленкова М.А. Металлургия рассеянных и легких редких металлов / М.А.Коленкова, О.Е.Крейн. — М. : Металлургия, 1977.
Лаврухина А.К. Аналитическая химия марганца / А.К.Лаврухина, Л.В.Юкина. — М. : Наука, 1974.
Ряшенцева М.А. Рений и его соединения в гетерогенном катализе / М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. — М. : Наука, 1983.
Салли А. Марганец / А.Салли. — М. : Металлургиздат, 1959.
Спицын В.И. Технеций / В.И.Спицын, А.Ф.Кузина. — М. : Наука. 1981.
Kemmitt R.W.D. The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium / R.W.D.Kemmitt, R.D.Peacock. — Oxford : Oxford University Press, 1975.

К главе 6:

Аналитическая химия платиновых металлов / под ред. Ю.А.Золотова. — М. : УРСС, 2002.
Звягинцев О.Е. Аффинаж благородных металлов / О.Е.Звягинцев. — М. : Металлургия, 1945.

Кукушкин Ю. Н. Закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева / Ю. Н. Кукушкин, Р. И. Бобоходжаев. — М. : Наука, 1977.

Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. — М. : Мир, 1978.

Павленко Н. И. История металлургии в России XVIII века. Заводы и заводовладельцы / Н. И. Павленко. — М. : Изд-во АН СССР, 1962.

Перельман Ф. М. Кобальт и никель / Ф. М. Перельман, И. Я. Зворыкин. — М. : Изд-во АН СССР, 1975.

Сергеева А. Н. Координационные цианиды переходных металлов / А. Н. Сергеева. — Львов : Высш. шк., 1983.

Синтез комплексных соединений металлов платиновой гурппы / под ред. И. И. Черняева. — М. : Наука, 1964.

Спицын В. И. Карбонильные комплексы платиновых металлов / В. И. Спицын, И. В. Федосеев. — М. : Наука, 1980.

Федоров И. А. Родий / И. А. Федоров. — М. : Наука, 1966.

Херберхольд М. π-Комплексы металлов / М. Херберхольд. — М. : Мир, 1975.

Химия ферроцианидов / [И. В. Тананаев и др.]. — М. : Наука, 1971.

Hartley F. R. The Chemistry of Palladium and Platinum / F. R. Hartley. — London : Applied Chemistry, 1973.

К главе 7:

Котляр Ю. А. Металлургия благородных металлов / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков. — М. : Академия средств массовой информации, 2002.

Малышев В. М. Серебро / В. М. Малышев, Д. В. Румянцев. — 2-е изд. — М. : Металлургия, 1987.

Минеев Г. Г. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии / Г. Г. Минеев, А. Ф. Панченко. — М. : Металлургия, 1994.

Паддефет Р. Химия золота / Р. Паддефет. — М. : Мир, 1982.

Патрушев В. В. Химия и металлургия серебра / В. В. Патрушев, А. И. Рюмин, Н. М. Вострикова. — Красноярск: Государственный университет цветных металлов и золота, 2004.

Подчайнова В. Н. Медь / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. М. : Наука, 1990.

Попова Т. В. Координационные соединения меди в неустойчивых степенях окисления / Т. В. Попова, Н. В. Аксенова // Коорд. химия. — 2003. — Т. 29. — С. 803—827.

Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. — М. : Наука, 1975.

Сучков Д. И. Медь и ее сплавы / Д. И. Сучков. — М. : Металлургия, 1967.

Massey A. G. The Chemistry of Copper / A. G. Massey. — Oxford : Oxford University Press, 1975.

К главе 8:

Васильев В. И. Минералогия ртути / В. И. Васильев. — Новосибирск : Изд-во Сибирского отделения РАН, 2004.

Зайцев В. Я. Металлургия свинца и цинка / В. Я. Зайцев, Е. В. Маргулис. — М. : Металлургия, 1985.

Козловский М. Т. Амальгамы и их применение / М. Т. Козловский, А. И. Зебрева, В. П. Гладышев. — Алма-Ата : Наука, 1971.

Кристаллохимия соединений низковалентной ртути / [С. А. Магарилл и др.]. — М. : Янус-К, 2001.

Морозова Н. К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. — М. : Химия, 1987.

Чижиков Д. М. Кадмий / Д. М. Чижиков. — М. : Наука, 1967.

Федоров П. И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий / П. И. Федоров. — М. : Институт химического машиностроения, 1986.

The Chemistry of Mercury / ed. C. A. McAuliffe. — London : Macmillan Press, 1977.

К главе 9:

Бандуркин Г.А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф.Джуринский, И.В.Тананаев. — М. : Наука, 1984.

Борисенко Л.Ф. Скандий / Л.Ф. Борисенко. — М. : Наука, 1961.

Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов / Д. Браун. — М. : Атомиздат, 1972.

Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов РЗЭ / В.Б.Глушкова. — Л. : Химия, 1967.

Гордиенко С.П. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения / С.П. Гордиенко, Б.В.Феночка, В.В.Федосеев. — Киев : Наук. думка, 1971.

Ионова Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. — М. : Наука, 1990.

Киселев Ю.М. О закономерностях в редкоземельном ряду // Журн. неорган. химии. — 1994. — Т. 39. — С. 1266—1276.

Комиссарова Л.Н. Скандий / Л.Н. Комисарова. — М. : УРСС, 2002.

Крестов Г.А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов / Г.А. Крестов. — М. : Наука, 1972.

Координационная химия редкоземельных элементов / под ред. В.И.Спицына, Л.И. Мартыненко. — М. : Изд-во МГУ, 1979.

Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. — М. : Металлургия, 1987.

Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики / [К.П. Белов и др.]. — М : Наука, 1965.

Тейлор К. Физика редкоземельных соединений / К.Тейлор, М.Дарби. — М. : Мир, 1974.

Синтез соединений редкоземельных элементов / [В.А. Батырева и др.]. — Томск : Изд-во Томского ун-та, 1983.

К главе 10:

Гольданский В.И. Новые элементы в Периодической системе Д.И.Менделеева / В.И. Гольданский. — М. : Атомиздат, 1964.

Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана / Б.В.Громов. М. : Атомиздат, 1978.

Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива / Б.В.Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко. — М. : Атомиздат, 1983.

Комплексные соединения урана / под ред. И.И.Черняева. — М. : Наука, 1964.

Ионова Г.В. Электронное строение актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Першина, В.И. Спицын. — М. : Наука, 1986.

Кац Дж. Химия урана / Дж. Кац, Е. Рабинович. — М. : Изд-во иностр. лит., 1954.

Мефодьева М.П. Соединения трансурановых элементов / М.П. Мефодьева, Н.Н. Крот. — М. : Наука, 1987.

Несмеянов А.Н. Радиохимия / А.Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1978.

Руководство к практическим занятиям по радиохимии / под ред. А.Н. Несмеянова. — М. : Химия, 1980.

Сернистые соединения урана / [К.М.Дунаева и др.]. — М. : Наука, 1974.

Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология / под ред. Г.Е.Каплан. — М. : Атомиздат, 1960.

Харрингтон Ч. Технология производства урана / Ч.Харрингтон, А. Рюэле. — М. : Госатомиздат, 1961.

Химия актиноидов : в 3 т. / под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морса. — М. : Мир, 1991—2001.

Химия урана / под ред. Б.В.Ласкорина. — М. : Наука, 1981.

Чайковский А.А. Химия нептуния / А.А.Чайковский. — М. : Атомиздат, 1978.

Seaborg G.T. The Elements beyond Uranium / G.T. Seaborg. — N. Y. : Wiley, 1990.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Дроздов Андрей Анатольевич,
Зломанов Владимир Павлович,
Мазо Галина Николаевна,
Спиридонов Феликс Максович

Неорганическая химия

Том 3

Химия переходных элементов

Книга 2

Учебник

Редактор *И. Б. Ковалева*
Технический редактор *О. Н. Крайнова*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*
Корректоры *Л. В. Гаврилина*, *А. П. Сизова*

Изд. 101112210. Подписано в печать 29.09.2006. Формат 70×100/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 32,5.
Тираж 3 000 экз. Заказ № 3512.

Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.0047963.07.04 от 20.07.2004.
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 360. Тел./факс: (495) 330-1092, 334-8337.

Отпечатано с электронных носителей издательства.
ОАО "Тверской полиграфический комбинат", 170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5.
Телефон: (4822) 44-52-03, 44-50-34, Телефон/факс: (4822) 44-42-15
Home page - www.tverpk.ru Электронная почта (E-mail) - sales@tverpk.ru




K_2CrO_4


PbI_2


$K_2[PtCl_6]$


CdS


$MnCl_2 \cdot 6H_2O$


$RhCl_3$ (раствор)


$KMnO_4$ (раствор)


$CrCl_3$


$Cu_2As_2O_5 \cdot H_2O$


CuOHCl


$NiCl_2 \cdot 6H_2O$


$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$


$Cu_4(OH)_6SO_4$


K_3MnO_4


$VOSO_4 \cdot 3H_2O$


$CuSO_4 \cdot 5H_2O$


UO_3


Sb_2S_3


Pb_3O_4


HgS


$[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl$


CrO_3


Fe_2O_3


AuI


K_2MnO_4 (раствор)


Cr_2O_3


$Cu_2(OH)_2CO_3$


$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$


$[Cu(NH_3)_4SO_4]$


$K[FeFe(CN)_6]$


$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$


FeS